Bemerkungen über die Absorption der Gase.

Von J. Stefan.

I.

Nachdem Karl Wilhelm Scheele und Felice Fontana um das Jahr 1777 gleichzeitig die Eigenschaft der Kohle, eine gewisse Menge atmosphärischer Luft in sich aufzunehmen, entdeckt hatten, wurden ihre Versuche vielfach wiederholt und man gelangte bald zur Kenntniss derjenigen Erscheinungen, die wir unter dem Namen der Absorption der Gase begreifen. Vor allen war es den Physikern darum zu thun, die Verhältnisse kennen zu lernen, in welchen verschiedene Gase von verschiedenen festen und flüssigen Substanzen aufgenommen werden. Mit der Bestimmung dieser Verhältnisse für einzelne Gase und einzelne Absorbenten haben sich unter andern besonders Thomson, Henry, Dalton, Davy, Gay-Lussac beschäftiget, die meisten Daten über diesen Gegenstand verdanken wir aber Theodor de Saussure, dessen Versuche für manche Fälle allein dastehen, und die meisten übertreffen an Genauigkeit die früheren Arbeiten auf diesem Gebiete. In der neuesten Zeit hat Bunsen die Untersuchung der Absorptions-Erscheinungen wieder aufgenommen und unter seiner Leitung machten zugleich Pauli, Schönfeld und Carius eine Menge sehr genauer Bestimmungen, die sich in Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, Band XCIII, p. 1; Band XCIV, p. 129; Band XCV, p. 1, Band XCIX, p. 129 finden. Da jedoch die Bestimmungen der Absorptionsverhältnisse für verschiedene Gase sich nur auf Wasser und zum grösseren Theile auch Alkohol als absorbirende Substanzen beziehen, so ist man in allen übrigen Fällen auf die Versuche Saussure's angewiesen, die in Gilbert's Annalen Bd. XLVII, p. 113 und 163 aufgenommen sind.

Die experimentellen Untersuchungen wurden auch von zahlreichen Erklärungen dieser Erscheinungen begleitet. Die ältesten

und sonderbarsten sind die von Morozzo, der das Absorptionsvermögen mit dem Phlogistongehalte eines Körpers in Verbindung brachte, und die von Delametherie, der der Kohle ein eigenes Princip vindicirte, welches alle Gase in Stickgas zu verwandeln im Stande sei. Man schied meistens die Erscheinungen der Gasabsorption durch feste Körper von der durch flüssige Körper und es machten sich später besonders zwei Erklärungsweisen hervor, die chemische und die mechanische. Die erstere von Berthollet, Gay-Lussac, Saussure, Thomson besonders befürwortet, machte diese Erscheinungen abhängig von der chemischen Affinität und zählte sie auch unter die chemischen Processe, die andere, die mechanische, wurde zuerst von Dalton aufgestellt und fasste die Absorptions-Erscheinungen in der Art auf, dass Gase, die sich über einem festen oder flüssigen Körper befinden, auf diesen drücken, in die Poren desselben eindringen und sich darin gleichmässig verbreiten. Dalton glaubte anfangs einfache Volumverhältnisse aufstellen zu können und zwar entnahm er diese der Reihe, welche die Kubuse von 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{4}$ enthält, so dass z. B. 1 Kubikzoll Wasser ein gleiches Volumen kohlensauren Gases, $\frac{1}{8}$ Kubikzoll ölerzeugenden Gases, $\frac{1}{27}$ Kubikzoll Sauerstoffgases u. s. w. aufnähme. Die Erfahrung hat zur Genüge dargethan, dass sich solche bestimmte Verhältnisse nicht auffinden lassen, so wenig als andere, welche einen Zusammenhang mit chemischen Äquivalentzahlen hätten. Obwohl wir den Gründen, welche die Anhänger der chemischen Theorie gegen Dalton vorbrachten, wie z. B. dass das Wasser als klarer Körper luftdicht sein müsse und keine Poren besitzen könne, dass die Absorption, wenn das Gas nur die Porenräume besetzen würde, plötzlich erfolgen müsste und dergleichen mehr, keine Bedeutung zuerkennen, so können wir jetzt doch auch nicht mit Dalton darin übereinstimmen, dass die Absorption nur von der Grösse der Poren des absorbirenden Körpers und von dem Ausdehnungsbestreben des ihn umgebenden Gases abhänge. Die Thatsachen lehren, dass ein bestimmtes Volum irgend einer Substanz von einem gewissen Gase ein viel grösseres Volumen aufnehmen könne, dass letzteres daher in den Poren der absorbirenden Substanz in einem verdichteten Zustande sich befinden müsse, ohne jedoch mit der Substanz eine innigere Verbindung eingegangen zu sein, denn sie lässt unter Umständen dasselbe entweder zum Theile oder auch ganz wieder fahren. Dies geschieht nämlich, wenn der Druck, den das

mit dem absorbirten homogene freie Gas auf den Absorbenten ausübt, vermindert oder aufgehoben wird. Wir erklären uns daher die Erscheinungen der Absorption auf folgende auch in unseren besten Elementarwerken aufgenommene Art.

Die Gase suchen jeden ihnen dargebotenen Raum gleichmässig auszufüllen. Kommen sie mit einem festen oder flüssigen Körper zusammen, so dringen sie in Folge ihres Ausdehnungsbestrebens auch in die Poren dieses Körpers, sobald sich diese als leere Räume ihnen zur Ausfüllung darbieten. Zwischen den Theilchen des in den festen oder tropfbar flüssigen Körper eingedrungenen Gases und zwischen den Theilchen des ersteren werden aber in dieser Nähe, in der sie gegeneinander sich befinden, anziehende Kräfte rege, Kräfte ähnlicher Natur, wie diejenigen, welche zwischen festen und flüssigen Körpern wirkend und die Erscheinungen der Adhäsion, Capillarität und andere bedingend von uns angenommen worden. Diese Kräfte vermindern die Spannung des eingetretenen Gases und bewirken, dass zur Herstellung des Gleichgewichtes in den Spannungen des absorbirten und freien Gases so lange neue Gastheilchen in die Poren des Absorbenten nachrücken, bis durch vermehrte Dichte das an Spannung ersetzt wird, was durch die anziehenden Kräfte derselben genommen wurde, so dass die Spannung des absorbirten Gases der des freien Gleichgewicht zu halten vermag.

Obwohl wir über die Natur der hier angezogenen Kräfte nichts weiter sagen können, als dass sie wahrscheinlich reine Functionen der Distanz der agirenden Punkte und nur für äusserst kleine Werthe dieser Distanz Grössen von Bedeutung sind, so können wir ihrer doch nicht entrathen, um so manche Erscheinung auf eine einfache Weise zu erklären. Ich erinnere hier an die von Moser entdeckten Hauchbilder, welche ihre einfachste Erklärung durch Waidele in anziehenden Kräften gefunden haben, die zwischen den Theilchen fester flüssiger und gasförmiger Körper wirksam sind.

Die angeführte Erklärung der Absorptionserscheinungen ist, obwohl allgemein bekannt, doch noch nicht in dem Masse beachtet und ausgebeutet worden, als sie es verdient. Man hat sich mittelst ihr für die einschlägigen Erscheinungen im Allgemeinen einen Erklärungsgrund geschaffen, ihn jedoch zu quantitativer Determinirung dieser Erscheinungen namentlich der Processe nicht benützt. Im Nachfolgenden soll nun die Verwerthung der mitgetheilten Erklärungs-

weise in Angriff genommen werden. Um dies thun zu können, ist es vor Allem nothwendig, diese Hypothese in mathematische Form zu bringen. Zu dem Zwecke wollen wir annehmen, dass die in einem sehr kleinen Zeittheilchen dt in den absorbirenden Körper eintretende Gasmenge proportional sei diesem Zeittheilchen selbst und der Differenz, die zwischen den Spannungen des freien und des bereits absorbirten Gases besteht. Ist A die während des Verlaufes der Zeit t in den Absorbenten eingedrungene Gasmenge, p die Spannung des freien, p' die Spannung des absorbirten Gases am Ende eben derselben Zeit t, so haben wir nach dem Gesagten:

$$dA = k\,(p - p')\,dt$$

zu setzen, wenn wir mit k eine constante Proportionalzahl bezeichnen. Aus dieser Gleichung könnte man alsogleich A als Function von der Zeit t finden, sobald man die beiden Grössen p und p' gegeben hätte entweder ebenfalls als Functionen von t, oder aber als Functionen von A. Doch, da auf den Werth von p' die anziehenden Kräfte, welche zwischen den Theilchen des Absorbenten und denen des absorbirten Gases wirken, insoferne Einfluss üben, dass sie das absorbirte Gas, hiemit auch dessen Spannung dem gewöhnlichen Mariotte'schen Gesetze nicht mehr unterworfen sein lassen, so hätte eine mathematische Theorie der Absorptionserscheinungen zunächst die Aufgabe, die Spannung des absorbirten Gases darzustellen in ihrer Abhängigkeit von den genannten anziehenden Kräften. Da wir aber diese nicht einmal im Allgemeinen, viel weniger erst ihre speciellen Formen für jeden einzelnen qualitativ von den übrigen unterschiedenen Absorbenten kennen, so ziehen wir es vor der Hand vor, statt über die Art und Natur dieser Kräfte, lieber über ihre Gesammtwirkung eine Voraussetzung zu machen, da es uns im gegenwärtigen Falle nur darauf ankommt, die Absorptionserscheinungen unter einen Gesichtspunkt zu bringen, von ihm aus den Verlauf derselben darzustellen und die sie beherrschenden Gesetze nebst den daraus folgenden Anwendungen für praktische experimentelle Untersuchungen abzuleiten. Nehmen wir daher an, die Spannung des absorbirten Gases sei proportional der absorbirten Gasmenge, wobei wir unter Gasmenge das auf die Temperatur von $0^{\circ} C$ und 760^{mm} Druck reducirte Volumen des Gases verstehen, so ist:

$$p' = mA$$

wenn m einen constanten Proportionsfactor bedeutet. Unsere frühere Gleichung geht daher über in:

$$(1) \qquad dA = k\,(p - mA)\,dt$$

und diese wollen wir den folgenden Untersuchungen zu Grunde legen.

Es ist immer nothwendig, wenn man bei irgend einer Untersuchung über die Natur eines Dinges oder einer Erscheinung eine Annahme macht, sich die Bedeutung derselben klar zu machen, um dann seiner Untersuchung nicht eine zu grosse Tragweite beizumessen. Zunächst haben wir also die zwei gemachten Hypothesen, dass die in den Absorbenten in irgend einem Zeitmomente eintretende Gasmenge proportional sei der in diesem Zeitmomente zwischen den Spannungen des freien und des absorbirten Gases stattfindenden Differenz, und dass die Spannung des absorbirten Gases in eben diesem Zeitmomente proportional sei der im Absorbenten enthaltenen Gasmenge. Die dritte noch übrige Annahme, dass die in einem sehr kleinen Zeittheilchen zur Absorption kommende Gasmenge proportional sei diesem Zeittheilchen selbst, scheint keiner besonderen Beleuchtung zu bedürfen.

Was die erste dieser Hypothesen betrifft, welche die Proportionalität der in einer unendlich kleinen Zeit in den Absorbenten eintretenden Gasmenge und der Druckdifferenz zwischen dem freien und absorbirten Gase aufstellt, so liegt in derselben zugleich schon die stillschweigende Voraussetzung, dass das absorbirte Gas zu einer bestimmten Zeit in jeder zur Berührungsfläche mit dem Gase homologen Schichte des Absorbenten dieselbe Spannung besitze. Dasselbe gilt auch von der Spannung des freien Gases, dadurch wird aber eine fortwährend gleichmässige Vertheilung sowohl des absorbirten Gases im Absorbenten, als auch des freien Gases im äusseren Raume bedingt, was in der Natur nie genau, sondern nur annäherungsweise und dies nicht in allen Fällen stattfinden wird. Namentlich ist von Seite des Absorbenten zur Erfüllung der obigen Bedingung nöthig, dass er nach derjenigen Dimension hin, nach welcher das freie Gas mit ihm nicht in Berührung kommt, keine zu grosse Ausdehnung besitze, weil das absorbirte Gas von Schichte zu Schichte im Absorbenten fortschreitet und zu einer gleichmässigen Verbreitung des Gases im Absorbenten desto mehr Zeit gehört, je mehr solcher

Schichten vorhanden sind. Es wird daher obige Formel (1) und es werden alle aus ihr abgeleiteten Resultate nur für jene Erscheinungen passen, welche bei der Absorption eines Gases durch eine in die Tiefe nicht zu sehr ausgedehnte Substanz auftreten, wenn nämlich das Gas nach dieser Dimension hin mit ihr nicht in unmittelbarer Berührung steht. Dürfte man diese stete Ausgleichung auch annähernd nicht annehmen, so müsste man die Absorptions-Erscheinungen auf jene Weise behandeln, auf welche die Bewegung der Wärme in leitenden Körpern, die in verschiedenen Querschnitten verschiedene Temperaturen besitzen, untersucht wird, man hätte nur die Temperatur mit Spannung, Wärmemenge mit Gasmenge zu vertauschen; dass eine solche Übertragung gestattet sei, geht schon aus der gleichen Beziehung, welche zwischen Temperatur und Wärmemenge einerseits, Spannung und Gasmenge andererseits besteht, da jedes dieser zwei Paare von Grössen durch das Gesetz der Proportionalität verknüpft ist. Ferner ist für ganz kleine Abstände das Gesetz, nach dem die Wärmeabgabe eines Querschnittes an den nächsten proportional ist, ihrer Temperaturdifferenz dasselbe, wie wir es auch angenommen haben für die von einem Querschnitte an den nächsten abzugebende Gasmenge, auch diese kann dem Spannungsunterschiede des Gases in den beiden Querschnitten proportional gesetzt werden. Die aus diesen Betrachtungen abgeleitete Differential-Gleichung würde dann die Gesetze liefern, nach denen die Gasmenge in jedem Querschnitte der absorbirenden Substanz abhängig ist von der Zeit und von der Entfernung dieses Querschnittes von der Berührungsfläche zwischen dem Gase und dem Absorbenten. Die Bedingungen, welche an dieser Berührungsfläche und an der entgegengesetzten Seite des Absorbenten stattfinden, würden dann die Form des diese Erscheinungen in sich enthaltenden Integrales liefern.

Die gemachte Voraussetzung über die Proportionalität der zu irgend einer Zeit in den Absorbenten eintretenden Gasmenge und der zwischen den Spannungen des freien und absorbirten Gases zur selben Zeit herrschenden Differenz hat daher nur in beschränkten Fällen Geltung, doch sind diejenigen, die gewöhnlich in der Praxis vorkommen, immer der Art, dass sie annähernd unter die Fälle gehören, für welche die gemachte Annahme Geltung hat. Hingegen werden die aus ihr abgeleiteten Folgerungen, die sich auf die Zustände, die nach vollendeter Absorption stattfinden, beziehen,

allgemeine Geltung haben, weil für diesen Fall alle Bedingungen erfüllt sind, welche zur Richtigkeit der gemachten Hypothese nothwendig sind.

Wir gehen nun zur Betrachtung der zweiten von uns gemachten Hypothese über, derjenigen nämlich, welche die Spannung des absorbirten Gases proportional der absorbirten Gasmenge erklärt. Es ist mit ihr offenbar gesagt, dass das Mariotte'sche Gesetz auch für das absorbirte Gas seine Geltung habe, jedoch so, dass es in derselben Form nicht zugleich für das freie Gas richtig sei, indem die in ihm enthaltene Constante für das absorbirte Gas einen Werth hat, als für das freie. Dieses Verhalten des absorbirten Gases setzt aber voraus, dass letzteres in dem absorbirenden Körper als wirkliches Gas vorhanden sei, was übrigens auch schon durch die erste Annahme ausgesprochen ist, indem nur dann dem absorbirten Gase eine Spannung in der gewöhnlichen Bedeutung dieses Wortes für Gase zugeschrieben werden kann. Die Formel (1) und die aus ihr abgeleiteten Resultate werden daher aufhören richtig zu sein, sobald das absorbirte Gas aufhört, sich als Gas zu geriren, wenn es also entweder dem Maximum der Dichte, das es bei den bestehenden Verhältnissen besitzen kann, sehr nahe kömmt oder dasselbe erreicht und so fort zu tropfbarer Flüssigkeit condensirt wird. Auf Gase, welche in einer so grossen Menge absorbirt werden, dass dieser Umstand eintritt, werden daher unsere Folgerungen nicht passen und auch für jene nicht, welche sich mit der absorbirenden Substanz oder mit einem andern in dieser vorhandenen Gase chemisch zu verbinden streben oder wirklich chemisch verbinden.

Nachdem die Bedeutung der Formel (1) hiemit näher auseinander gesetzt ist, wollen wir dieselbe anwenden zur Darstellung der Gesetze, welche die hierher gehörigen Erscheinungen beherrschen.

II.

Da die Spannung eines Gases abhängig ist von seiner Temperatur, und man voraussetzen muss, dass diese Abhängigkeit auch für das absorbirte Gas noch stattfindet, so sind im Allgemeinen in der Gleichung (1) sowohl p als auch m von der Temperatur des freien Gases und m noch speciell von der Temperatur der absorbirenden Substanz abhängig. Es ist jedoch bei Behandlung solcher Gegenstände wie der betrachtete es ist, gerathen, von dem einfachsten Falle zu

beginnen, um über die Bedeutung der in die Untersuchung aufgenommenen Constanten eine klarere Einsicht zu erlangen. Wir wollen daher in dem folgenden von dem Einflusse der Temperatur absehen und annehmen, dass sowohl das freie Gas als auch die absorbirende Substanz fortwährend dieselbe Temperatur besitzen, dass also auch die in Folge der Absorption in dem Absorbenten etwa frei werdende Wärme durch gute Leiter fortwährend abgeleitet werde.

1. Nehmen wir an, der Druck des äusseren Gases sei unabhängig von dem Vorgange der Absorption, wie dies der Fall ist, wenn der absorbirende Körper in einer Gasatmosphäre sich befindet, in der das Gas, welches absorbirt wird, von aussen immer wieder ersetzt wird, oder wenn durch Verminderung des Volumens des freien Gases der Abgang von Gas so compensirt wird, dass die Spannung desselben immer die gleiche bleibt. Ferner sei der Druck des äusseren Gases unveränderlich mit der Zeit. Es ist daher p in der Gleichung (1) constant sowohl bezüglich A, als bezüglich t und man wird diese Gleichung leicht durch die Substitution:

$$p - mA = u$$

integriren. Führt man diesen Ausdruck und den folgenden:

$$dA = -\frac{1}{m} du$$

in die Gleichung (1) ein, so geht dieselbe über in:

$$du = -mkudt$$

oder in:

$$\frac{du}{u} = -mkdt.$$

Die Integration dieser Gleichung liefert:

$$\log u = -mkt + C,$$

unter C die Constante der Integration verstanden. Ist e die Basis der natürlichen Logarithmen, so geht die letzte Gleichung über in:

$$u = e^{-mkt+C}$$

oder wenn man abkürzend:

$$e^C = B$$

setzt, in

$$u = B e^{-mkt}$$

und nach Einführung des Werthes von u in:

$$p - mA = B e^{-kmt}.$$

Um die constante Grösse zu bestimmen, wollen wir die Zeit t von jenem Momente an zählen, in welchem die absorbirende Substanz Gas in sich aufzunehmen begonnen hat. Dann sind:

$$t = o\ ,\ A = o$$

zwei zusammengehörende Werthe der Variablen t und A. Dies berücksichtiget, folgt aus der letzten Gleichung:

$$B = p\ ,$$

worauf die Gleichung, wenn der Werth von B eingeführt wird, übergeht in:

$$p - mA = p e^{-kmt},$$

woraus:

$$A = \frac{p}{m}(1 - e^{-kmt}) \tag{2}$$

folgt. Diese Gleichung (2) gibt uns also A, die während der Zeit t vom Absorbenten aufgenommene Gasmenge als Function von t und in ihrer Abhängigkeit von den Constanten p, m und k. Man ersieht aus der Gleichung, dass A dem Drucke des äusseren Gases fortwährend proportional bleibt.

Um die grösste Menge des Gases zu finden, welche der absorbirende Körper unter den gegebenen Umständen aufnehmen kann, haben wir in der Gleichung (2) jenen Werth für t zu substituiren, für welchen der Absorptionsprocess zu Ende ist. Wir können aber für diesen Zeitpunkt unbedingt $t = \infty$ setzen, denn wenn ihm auch ein endliches t entspricht, so ändert sich von diesem Werthe an die Grösse A nicht mehr, wie auch t wachsen möge. Wollte man die verschiedenen Werthe von t als Abscissen von einem Punkte aus auf einer geraden Axe auftragen, und die diesen Zeitwerthen entsprechenden in dem Absorbenten enthaltenen Gasmengen als Ordinaten darstellen und die Endpunkte der letzteren verbinden, so erhielte man die krumme Linie, deren Gleichung in (2) gegeben ist. Diese

krumme Linie würde anfangs rasch steigen, dann aber immer weniger und würde endlich parallel zur Abscissenaxe laufen. Soll dieser Parallelismus für den Werth t_1 beginnen, so haben die Ordinaten für alle Abscissen, die grösser sind als t_1, denselben Werth; es ist daher gleichgiltig, für welchen Abscissenwerth, wenn er nur grösser ist als t_1, man die zugehörige Ordinate sucht. Setzen wir daher in der Gleichung (2) $t = \infty$ und bezeichnen mit $\mathfrak{A}$ die grösste Gasmenge, welche von dem Absorbenten unter den gegebenen Umständen aufgenommen werden kann, so ist:

$$\mathfrak{A} = \frac{p}{m} \tag{3}$$

und für diesen Fall ist der Druck des absorbirten Gases gegen das äussere:

$$p^1 = m\mathfrak{A} = p$$

also gleich dem Gegendrucke des äusseren Gases.

Die Formel (3) besagt, dass die grösste absorbirte Gasmenge zu dem Drucke des äusseren Gases im directen, zur Constante m im inversen Verhältnisse stehe. Um diese Constante m näher zu bestimmen, bemerken wir, dass man die grösste von der Volumseinheit des Absorbenten unter dem Normaldrucke des äusseren Gases von 760^{mm} bei irgend einer Temperatur T aufgenommene Gasmenge den Absorptionscoëfficienten dieses Absorbenten für die Temperatur T nennt, worin unter Gasmenge das auf den Druck von 760^{mm} und auf die Temperatur von 0^0 C. reducirte Volumen des Gases verstanden ist.

Bezeichnen wir den Absorptionscoëfficienten mit α, und beträgt der Absorbent h Volumseinheiten, so ist in der Gleichung (3), wenn sich das Gas im Absorbenten gleichmässig vertheilt:

$$\mathfrak{A} = h\alpha$$

sobald zugleich $p = 760^{mm}$ gesetzt wird. Die Gleichung (3) hat daher für diesen Fall die Form:

$$h\alpha = \frac{760}{m}$$

woraus man:

$$m = \frac{760}{\alpha h} \tag{4}$$

findet. Setzt man diesen Werth von m in die Gleichung (3), so hat man

$$\mathfrak{A} = \alpha h \frac{p}{760} \tag{5}$$

die am Ende der Absorption in dem Absorbenten befindliche Gasmenge.

Diese Grösse α, der Absorptionscoëfficient, ist es, welche zu bestimmen sich die Experimentatoren schon in der ersten Zeit nach der Entdeckung der Absorptionserscheinungen zur Aufgabe stellten. Der Absorptionscoëfficient ändert sich nicht nur von Substanz zu Substanz, sondern ist auch für einen und denselben Körper verschieden bezüglich verschiedener Gase. Genaue Bestimmungen des Absorptionscoëfficienten besitzen wir nur für das Wasser und den Alkohol, und verdanken sie den Messungen Bunsen's und der oben mit ihm angeführten Forscher. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen gemacht und aus den gefundenen Resultaten empirische Formeln für die Beziehungen der Absorptionscoëfficienten für höhere Temperaturen zu den Absorptionscoëfficienten für die Temperatur 0° C. abgeleitet. Dass α mit der Temperatur des Absorbenten sich ändern müsse, geht aus seiner Beziehung zu m in Gleichung (3) hervor, da m eine durch die Gesammtwirkung der anziehenden Kräfte zwischen den Theilchen des Absorbenten und denen des Gases bestimmt ist und sich diese Gesammtwirkung ändern muss, sobald die Temperatur des Absorbenten eine andere wird, da nicht nur die wechselseitigen Abstände der Theilchen des Absorbenten, sondern auch ihre dynamischen Quantitäten mit der Änderung der Temperatur andere werden.

Wir hatten für den Druck, den das absorbirte Gas zu einer beliebigen Zeit t gegen das freie ausübt, die Formel:

$$p' = mA.$$

Diese verwandelt sich nach Einführung des Werthes von m in:

$$p' = \frac{A}{h\alpha} \cdot 760.$$

Je grösser also der Absorptionscoëfficient, um desto mehr wird die Spannung des eintretenden Gases durch die anziehenden Kräfte des Absorbenten vermindert, es kann daher für diese der Absorptionscoëfficient in einem gewissen Sinne als Mass betrachtet werden.

Wir hatten anfangs noch einen constanten Factor k eingeführt, dieser hat, wie das Resultat zeigt, keinen Einfluss auf die Menge, welche ein Körper von einem Gase aufnehmen kann, wohl aber auf

die Raschheit, mit welcher er dieses Gas aufnimmt, wie aus der Gleichung (2) hervorgeht, wenn man sie nach t differentiirt. Es ist nämlich:

$$\frac{dA}{dt} = pke^{-kmt},$$

woraus zugleich hervorgeht, dass die Raschheit der Absorption dem Drucke des freien Gases direct proportional ist. Da bei den über die Absorption der Gase gemachten Messungen auf die Zeit keine Rücksicht genommen wurde, so besitzen wir noch keine Daten zur Bestimmung von k, so wie überhaupt die Angaben über Geschwindigkeit der Absorption äusserst roh sind.

2. Betrachten wir den Fall, dass der Druck des äusseren Gases variabel sei, und zwar soll er sich nur in Folge eingetretener Absorption ändern. Dieser Fall tritt ein, wenn die Absorption in einem geschlossenen Gefässe vor sich geht, dessen Volumen V constant bleibt und das wir vom freien Gase erfüllt betrachten. Da von der Temperatur wieder abgesehen wird, so wird die Spannung des freien Gases durch dessen Dichte für jede beliebige Zeit bestimmt werden können. Bezeichnen wir die anfängliche Spannung des freien Gases mit P, die entsprechende Dichte desselben mit D, so ist, wenn D_0 die dem Normaldrucke von 760^{mm} entsprechende Dichte desselben Gases ist:

$$P = 760 \cdot \frac{D}{D_0}.$$

Ist nach dem Verlaufe der Zeit t die absorbirte Gasmenge A, so ist die noch übrige freie Gasmenge nach dem Gewichte gemessen

$$VD - AD_0,$$

also die zur Zeit t herrschende Dichte des freien Gases:

$$\frac{VD - AD_0}{V}$$

und die dieser Dichte entsprechende Spannung desselben:

$$p = 760 \cdot \frac{VD - AD_0}{V \cdot D_0} = 760 \cdot \frac{D}{D_0} - 760 \cdot \frac{A}{V}.$$

Setzt man der Kürze wegen:

$$\frac{760}{V} = n, \tag{6}$$

so hat man in:

$$(7) \qquad p = P - nA$$

den für die Zeit t existirenden Druck des freien Gases. Diesen können wir in die Gleichung (1) substituiren und haben:

$$dA = K(P - nA - mA)\,dt$$

als diejenige Gleichung, welche die Vorgänge in dem angenommenen Falle erklärt. Sie wird leicht integrirt durch die Substitution:

$$P - (m + n)\,A = u.$$

Das Integrationsresultat ist:

$$u = B\,e^{-k(m+n)t}$$

oder:

$$P - (m + n)\,A = B\,e^{-k(m+n)t},$$

worin B die Constante der Integration bedeutet. Um diese zu bestimmen, bemerken wir, dass:

$$t = 0\,,\, A = 0$$

zwei zusammengehörende Werthe der Variablen t und A sind, deren Einführung in die vorhergehende Gleichung:

$$B = P$$

liefert. Sonach ist:

$$(8) \qquad A = \frac{P}{m+n}\left(1 - e^{-k(m+n)t}\right)$$

die innerhalb der Zeit t von Absorbenten aufgenommene Gasmenge. Um die grösste Menge des Gases, die unter den gegebenen Umständen von dem Absorbenten aufgenommen werden kann, zu erhalten, setzen wir wieder in der vorhergehenden Formel $t = \infty$, dann ist das Absorptionsmaximum $\mathfrak{A}$ gegeben durch:

$$(9) \qquad \mathfrak{A} = \frac{P}{m+n}.$$

Dieses ist also wieder proportional dem anfänglichen Drucke, aber kleiner, als in dem Falle, wenn der Druck des äusseren Gases constant geblieben wäre.

Untersuchen wir die Grösse der Spannung des freien Gases nach der Absorption, so ist diese, wenn wir sie P_1 bezeichnen, in Folge der Gleichung (7):

$$P_1 = P - n\mathfrak{A} = P - \frac{nP}{m+n}$$

also:

$$P_1 = \frac{mP}{m+n}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit der Gleichung (9), so sieht man, dass man dieselbe auch schreiben könne:

$$\mathfrak{A} = \frac{P_1}{m}.$$

Daraus ist ersichtlich, dass man das Absorptionsmaximum in diesem Falle eben so findet, wie in dem früheren, dies zeigt nämlich der Vergleich der letzten Formel mit der unter (3), nur hat man in dem jetzigen Falle denjenigen Druck des freien Gases in Rechnung zu bringen, der am Ende der Absorption stattfindet.

Wir können die Formel (9) noch transformiren dadurch, dass wir die Werthe von m und n aus (4) und (6) in dieselbe einführen. Es ist sodann:

$$\mathfrak{A} = \frac{P}{\frac{760}{h\alpha} + \frac{760}{V}}$$

oder:

$$\mathfrak{A} = \frac{\alpha h P}{760\left(1 + \frac{\alpha h}{V}\right)}.$$

Das Absorptionsmaximum wird daher um so grösser sein, je bedeutender V ist. Ist $V = \infty$, so fällt die letzte Formel mit der in (5) zusammen, weil mit $V = \infty$ eine freie Atmosphäre gesetzt ist, wie wir sie in dem ersten Falle angenommen haben.

3. Es kann eine Substanz von einem Gase bereits eine bestimmte Quantität absorbirt haben, und in eine neue Atmosphäre, aber desselben Gases kommen, diesen Fall wollen wir jetzt betrachten. Die in der Substanz enthaltene absorbirte Gasmenge können wir immerhin als ein einem bestimmten Drucke des freien Gases entsprechendes Absorptionsmaximum betrachten, also in der Form von:

$$\mathfrak{A} = \frac{p_0}{m}$$

darstellen, wenn $\mathfrak{A}$ die absorbirte Menge, p_0 den entsprechenden Druck bedeutet. Nehmen wir an, dass der Druck der neuen Gasatmosphäre

constant sei und bezeichnen ihn mit P_0, so haben wir nach der Formel (1):

$$dA = k(P_0 - mA)\,dt,$$

worin aber A nicht die im Verlaufe der Zeit t eingetretene, sondern die am Ende der Zeit t im Absorbenten enthaltene Gasmenge bedeutet, weil wir die Zeit vom Beginne der Absorption in der neuen Atmosphäre an rechnen. Die Integration obiger Formel liefert:

$$P_0 - mA = Be^{-kmt}$$

unter B die Constante der Integration verstanden. Um diese zu bestimmen, bemerken wir, dass für $t = o$ in dem Absorbenten die Gasmenge $\mathfrak{A}$ vorhanden war, dass also:

$$t = o\ ,\ A = \mathfrak{A}$$

zwei gleichzeitig bestehende Werthe der Variablen t und A sind. Dies betrachtend findet man:

$$B = P_0 - m\,\mathfrak{A},$$

wornach sich:

$$A = \frac{P_0\,(1 - e^{-kmt})}{m} + \mathfrak{A}\,e^{-kmt} \tag{10}$$

ergibt. Wir können diese Gleichung noch transformiren dadurch, dass wir für $\mathfrak{A}$ seinen Werth $\frac{p_0}{m}$ setzen, sie geht dann über in:

$$A = \frac{P_0\,(1 - e^{-kmt}) + p_0\,e^{-kmt}}{m}$$

oder:

$$A = \frac{P_0 - (P_0 - p_0)e^{-kmt}}{m}.$$

Sowohl diese als die Gleichung (10) bestimmen die zur Zeit t im Absorbenten befindliche Gasmenge. Um aus ihnen das Absorptionsmaximum zu erhalten, das wir mit $\mathfrak{A}'$ bezeichnen wollen, setzen wir $t = \infty$ und es folgt dann aus beiden Gleichungen:

$$\mathfrak{A}' = \frac{P_0}{m}. \tag{11}$$

Das Absorptionsmaximum ist also das dem Drucke der neuen Atmosphäre entsprechende.

Um diejenige Menge des Gases zu erhalten, die in der neuen Atmosphäre in den Absorbenten getreten, müssen wir die Differenz:

$$\mathfrak{A}' - \mathfrak{A} = \frac{P_0 - p_0}{m}$$

betrachten. Bezüglich P_0 und p_0 können nun folgende drei Fälle eintreten:

a) Ist $P_0 > p_0$, so ist $\mathfrak{A}' - \mathfrak{A}$ positiv, d. h. es tritt in der neuen Atmosphäre Gas in den Absorbenten in einer dieser Differenz entsprechenden Menge.

b) Ist $P_0 = p_0$, so ist $\mathfrak{A}' - \mathfrak{A} = o$, d. h. es geht gar keine Absorption vor sich.

c) Ist $P_0 < p_0$, so ist $\mathfrak{A}' - \mathfrak{A}$ negativ, d. h. es tritt nicht nur kein neues Gas in den Absorbenten, sondern von diesem wird das Gas frei gelassen in einer der Druckdifferenz entsprechenden Menge.

Diese Erscheinungen, die in der Erfahrung schon längst nachgewiesen worden und die durch die vorstehenden Formeln ihre quantitative Bestimmung erlangen, sind es vorzüglich, welche die Identificirung der Absorption mit der chemischen Verbindung unmöglich machen.

Die Gleichung (11) lehrt, dass der Absorbent auch sein ganzes bereits früher aufgenommenes Gas fahren lassen wird, wenn er in einen freien Raum gebracht wird, in dem das absorbirte Gas keinen Gegendruck erfährt, wenn also $P_0 = o$ ist. Dies ist nicht blos im leeren Raume der Fall, sondern zu Folge des Dalton'schen Gesetzes, nach welchem heterogene Gase sich wechselseitig ignoriren, auch in jeder freien Atmosphäre, die das dem absorbirten homogenen Gase nicht als Bestandtheil enthält.

4. Wir werden nun leicht auch den Fall untersuchen können, wenn eine Substanz, die ein bestimmtes Quantum $\mathfrak{A}$ von einem Gase bereits absorbirt hat, in einen geschlossenen Raum vom constanten Volumen V gebracht wird, in welchem dem absorbirten Gase anfänglich der Druck P entgegenwirkt. Um die Gleichung (1) anwenden zu können, haben wir die zur Zeit t herrschende Spannung des äusseren Gases zu bestimmen. Ist A die zur Zeit t in dem Absorbenten befindliche Gasmenge, so ist die neu eingetretene Menge des Gases

$$A - \mathfrak{A},$$

da das reducirte Volumen des ursprünglich in V enthaltenen Gases $V\frac{P}{760}$ ist, so ist das reducirte Volumen des zur Zeit t in V enthaltenen Gases:

$$V\frac{P}{760} - (A - \mathfrak{A}),$$

also ist der Druck des äusseren Gases zur Zeit t, wenn wir ihn mit p bezeichnen, gegeben durch die Relation:

$$p : P = V\frac{P}{760} - (A - \mathfrak{A}) : V\frac{P}{760},$$

woraus:

$$p = \frac{P\left(V\frac{P}{760} - (A - \mathfrak{A})\right)}{V\frac{P}{760}}$$

oder:

$$p = P - \frac{760}{V}(A - \mathfrak{A})$$

folgt. Bezeichnet man wieder, wie in (6) $\frac{760}{V}$ mit n, so ist:

$$p = P - n(A - \mathfrak{A}). \tag{12}$$

Die Gleichung (1) geht daher für diesen Fall über in:

$$dA = k[P - n(A - \mathfrak{A}) - mA]\,dt$$

oder:

$$dA = k[P + n\mathfrak{A} - (m + n)A]\,dt.$$

Die Integration dieser Gleichung liefert:

$$P + n\mathfrak{A} - (m + n)A = Be^{-k(m+n)t},$$

worin B die Constante der Integration ist und bestimmt wird durch die gleichzeitig bestehenden speciellen Werthe $t = o$ und $A = \mathfrak{A}$. Es ist nämlich:

$$B = P + n\mathfrak{A} - (m + n)\mathfrak{A} = P - m\mathfrak{A},$$

also ist:

$$(13) \qquad A = \frac{P + n\mathfrak{A} - (P - m\mathfrak{A})\, e^{-k(m+n)t}}{m+n}$$

die zur Zeit t im Absorbenten vorhandene Gasmenge. Bezeichnet man mit p_0 denjenigen Druck, dem die ursprünglich im Absorbenten enthaltene Gasmenge als Absorptionsmaximum entspricht, so ist:

$$\mathfrak{A} = \frac{p_0}{m}.$$

Nach Einführung dieser Grösse gestaltet sich die Formel (13) zur folgenden:

$$(14) \qquad A = \frac{mP + np_0 - m(P - p_0)\, e^{-k(m+n)t}}{m(m+n)}.$$

Aus dieser Gleichung, so wie aus der in (13) findet man die grösste Gasmenge $\mathfrak{A}'$, welche unter den gegebenen Verhältnissen im Absorbenten enthalten sein kann, dadurch, dass man $t = \infty$ setzt. Es ist dann:

$$\mathfrak{A}' = \frac{P + n\mathfrak{A}}{m+n}$$

oder aber:

$$(15) \qquad \mathfrak{A}' = \frac{mP + np_0}{m(m+n)}$$

Ist P_1 der Druck des äusseren Gases am Ende der Absorption, so wird er nach der Gleichung (12) bestimmt durch:

$$P_1 = P - n(\mathfrak{A}' - \mathfrak{A})$$

oder wenn man den zuletzt gewonnenen Werth für $\mathfrak{A}'$ einführt und $\mathfrak{A}$ durch $\frac{p_0}{m}$ ersetzt:

$$P_1 = P - n\left[\frac{mP + np_0}{m(m+n)} - \frac{p_0}{m}\right]$$

oder nach einigen Reductionen:

$$P_1 = \frac{mP + np_0}{m+n},$$

so dass $\mathfrak{A}'$ in Formel (15) auch ausgedrückt werden kann durch:

$$\mathfrak{A}' = \frac{P_1}{m},$$

welche Formel mit der in (3) verglichen besagt, dass die in dem jetzt behandelten Falle von dem Absorbenten grösste verschluckbare Gasmenge ebenfalls als ein Absorptionsmaximum, das dem am Ende der Absorption stattfindenden Drucke entspricht, betrachtet werden kann.

Man kann an die Gleichung (15) dieselben Betrachtungen, die an die Gleichung (11) gethan worden, anknüpfen. Die neu in den Absorbenten eingetretene Gasmenge ist:

$$\mathfrak{A}' - \mathfrak{A} = \frac{mP + np_0}{m(m+n)} - \frac{p_0}{m}$$

oder:

$$\mathfrak{A}' - \mathfrak{A} = \frac{P - p_0}{m+n},$$

woraus der Zusammenhang der Differenz $\mathfrak{A}' - \mathfrak{A}$ mit den Grössen P, p_0, m und n ersichtlich ist.

Wenn wir voraussetzen, dass die in dem Absorbenten befindliche Gasmenge eine Spannung des absorbirten Gases hervorrufe, die grösser ist, als die Spannung des äussern unter einem constanten Volumen stehenden, so wird der Absorbent Gas frei lassen, wie man aus der Formel (14) leicht ersieht, dass, wenn P kleiner ist als p_6 die in dem Absorbenten enthaltene Gasmenge A abnimmt, wenn die Zeit t wächst. Da P der anfängliche Druck des äusseren Gases ist, so ist seine am Beginne der Absorption in dem Volumen V vorhandene Menge:

$$V.\frac{P}{760} = \frac{P}{n}.$$

Nach der Zeit t haben wir für die in dem Absorbenten befindliche Gasmenge:

$$A = \frac{mP + np_0 + m(p_0 - P)\,e^{-k(m+n)t}}{m\,(m+n)}.$$

Da ursprünglich in dem Absorbenten die Gasmenge:

$$\mathfrak{A} = \frac{p_0}{m}$$

vorhanden war, so ist die ausgetretene Gasmenge, die wir mit B bezeichnen, gegeben durch:

$$B = \frac{p_0}{m} - \frac{mP + np_0 + m(p_0 - P)\,e^{-k(m+n)t}}{m(m+n)}$$

oder:

$$B = \frac{m(p_0 - P) - m(p_0 - P)\,e^{-k(m+n)t}}{m(m+n)}$$

oder:

$$B = \frac{p_0 - P}{m+n}\left[1 - e^{-k(m+n)t}\right].$$

Addirt man zu der ursprünglich im Volumen V enthaltenen Gasmenge $\frac{P}{n}$ die neu hinzugetretene B, so hat man für die am Ende der Zeit t in dem Volumen V enthaltene Gasmenge, wenn wir sie mit $\mathfrak{B}$ bezeichnen:

$$\mathfrak{B} = \frac{P}{n} + \frac{p_0 - P}{m+n}\left[1 - e^{-k(m+n)t}\right]$$

oder:

$$\mathfrak{B} = \frac{mP + np_0}{(m+n)\,n} - \frac{p_0 - P}{m+n} \cdot e^{-k(m+n)t}\,. \tag{16}$$

Setzt man der Kürze wegen:

$$\frac{mP + np_0}{(m+n)\,n} = M$$

$$\frac{p_0 - P}{m+n} = N$$

$$e^{-k(m+n)} = a\,,$$

so verwandelt sich die Gleichung (16) in:

$$\mathfrak{B} = M - Na^t, \tag{17}$$

durch welche Formel die zur Zeit t stattfindende Menge des äusseren Gases ausgedrückt ist.

5. Wäre durch irgend eine Vorrichtung dafür gesorgt, dass die Spannung des im Absorbenten befindlichen Gases fortwährend dieselbe bliebe, so hätte man bei Anwendung der Gleichung (1) p' constant zu setzen, und nur p wäre variabel. Wir wollen annehmen, dass das freie Gas, welches unter dem constanten Volumen V steht, ursprünglich einen Druck auf den Absorbenten ausübe, den wir mit P bezeichnen und der kleiner ist als der constante Druck des absorbirten Gases, den wir durch p_0 ausdrücken wollen. Es wird also aus

dem Absorbenten Gas austreten, und die während der Zeit t ausgetretene Gasmenge sei A. Wenn wir von der Gleichung (1) Gebrauch machen wollen, so müssen wir sie für den gegenwärtigen Fall in der Form:

$$dA = k\,(p_0 - p)\,dt$$

schreiben, worin p wie gewöhnlich den Druck des freien Gases bedeutet. Um diesen zu bestimmen beachten wir, dass die ursprünglich in V vorhandene Gasmenge gegeben ist durch:

$$V.\frac{P}{760};$$

zu dieser kommt im Verlaufe der Zeit t die Gasmenge A hinzu, also ist die am Ende der Zeit t im Volumen V vorhandene Gasmenge:

$$V\frac{P}{760} + A$$

hiemit die Spannung des äusseren Gases am Ende der Zeit t gegeben durch die Relation:

$$p : P = V\frac{P}{760} + A : V\frac{P}{760},$$

woraus:

$$p = P + nA$$

folgt, wenn wieder:

$$\frac{760}{V} = n$$

gesetzt wird. Unsere Differentialgleichung hat also folgende Form:

$$dA = k\,(p_0 - P - nA)\,dt.$$

Gibt man ihr die folgende Gestalt:

$$\frac{-\,n\,dA}{p_0 - P - nA} = -\,kndt,$$

so ergibt sich sofort das Integrale derselben, nämlich:

$$log\,(p_0 - P - nA) = -\,knt + C$$

oder:

$$p_0 - P - nA = Be^{-knt},$$

worin C und B Constante der Integration sind und zwar ist $B = e^C$. Zur Bestimmung von B brauchen wir nur zu bemerken, dass für $t = o$, wenn wir die Zeit mit dem Beginne des Gasaustrittes zu zählen anfangen, auch $A = o$ sei. Die Einführung dieser Bedingung in die letzte Gleichung, gibt:

$$B = p_0 - P,$$

folglich ist:

$$A = \frac{p_0 - P}{n}(1 - e^{-knt}). \tag{18}$$

Bezeichnen wir mit $\mathfrak{B}$ die ganze im Volumen V zur Zeit t befindliche Gasmenge, so ist:

$$\mathfrak{B} = \frac{P}{n} + A$$

oder:

$$\mathfrak{B} = \frac{P}{n} + \frac{p_0 - P}{n}(1 - e^{-knt})$$

oder:

$$\mathfrak{B} = \frac{p_0}{n} - \frac{p_0 - P}{n} e^{-knt}.$$

Setzen wir:

$$\frac{p^0}{n} = Q$$

$$\frac{p_0 - P}{n} = R$$

$$e^{-kn} = b,$$

so geht die Gleichung (18) über in:

$$\mathfrak{B} = Q - Rb^t. \tag{19}$$

Vergleicht man diese Formel mit der unter (17), so sieht man, dass in beiden Fällen die Functionsform, welche den Zusammenhang zwischen der Zeit und der in dem constanten Volumen V vorhandenen Gasmenge bestimmt, dieselbe ist und nur die in der Function auftretenden Constanten andere Bedeutungen haben in dem einen und in dem anderen Falle.

6. Theils um eine Anwendung, die man von diesen Untersuchungen machen kann, zu zeigen, theils um die Untersuchungen selbst an Erfahrungsresultaten zu prüfen, mögen die abgeleiteten Formeln benützt werden zur Darstellung einiger bei dem

Absorptionsprocesse vorkommender Erscheinungen. Die Respiration ist ein sehr complicirter Absorptionsprocess, so complicirt, dass die einzelnen Nuancen desselben analytisch darzustellen unmöglich ist, aber allgemeine Normen lassen sich für denselben herleiten aus der Vergleichung desselben mit einfacheren Fällen. Die Absorption geht bei der Athmung in einem endlichen Volumen vor sich, welches jedoch nicht constant ist, sondern vom Beginn des Processes der Inspiration wächst bis zu einer gewissen Grenze, dann aber bei den natürlichen Vorgängen der Athmung sogleich wieder abnimmt, während der Exspiration. Die absorbirende Substanz ist das venöse Blut in den Capillargefässen der Lunge und kommt mit einem äusseren Gase nicht unmittelbar in Berührung, sondern ist von demselben durch die Wandungen der Capillargefässe geschieden. Da jedoch diese den Gasen leichten Durchgang gewähren, so kann man ihren Einfluss auf die Absorption als auf die Geschwindigkeit, womit diese vor sich geht, beschränkt betrachten. Ferner haben wir es bei der Respiration nicht mit der Absorption eines einfachen Gases zu thun, sondern mit der Absorption eines Gasgemenges. Da jedoch in Folge des Dalton'schen Gesetzes die bisher gemachten Betrachtungen über die Absorption eines einfachen Gases auch für jedes einzelne Gas eines Gemenges gelten, so können wir unsere Formeln auf jedes einzelne bei dem Athmungsprocesse zur Absorption kommende Gas anwenden, wir wollen uns jedoch nur auf die Vorgänge, welche die Absorption der Kohlensäure begleiten, beschränken, werden daher auch in dem Folgenden die Anwesenheit der übrigen Gase nicht berücksichtigen. Von diesem Standpunkte aus müssen wir als den Zweck der Respiration die Ausscheidung der Kohlensäure aus dem Blute bezeichnen. Denken wir uns zuerst den im natürlichen Zustande von Gasen ausgefüllten Raum des Thorax leer, so wird in diesen leeren Raum Kohlensäure aus dem Blute entweichen, so lange, bis die Spannung der ausgeschiedenen Kohlensäure so gross wird, als die Spannung der im Blute befindlichen. Soll nun eine fernere Ausscheidung von Kohlensäure aus dem Blute stattfinden, so muss die Spannung der freien Kohlensäure vermindert werden. Dies geschieht durch Vergrösserung des Volumens, in dem sich die ausgeschiedene Kohlensäure befindet, durch das Inspirium. Es tritt nun wieder Kohlensäure aus dem Blute und durch darauffolgende Vermehrung ihrer Spannkraft, welche durch Verminderung des Volumens, das sie einnimmt, durch das

Exspirium aus dem Körper geschafft, indem sie durch die dargebotene Öffnung nach aussen entweicht und vom Blute nicht mehr wieder aufgenommen wird. Gewöhnlich verharrt der Thorax nur eine sehr kurze Zeit in der Inspirationsstellung, kann aber vorsätzlich durch längere Zeit in derselben erhalten werden. Wäre letzteres der Fall, so könnten wir den Vorgang der Kohlensäureabgabe des Blutes nach dem so eben behandelten Falle der Absorption unter constantem Volumen und constanter Spannung des absorbirten Gases in dem Absorbenten darstellen, letzteres Verhältniss kann man nämlich hier annehmen wegen der continuirlichen Strömung des Blutes in den Capillaren der Lunge. Für den bezeichneten Fall liegen uns nun Experimente vor von C. Becher, welcher den Kohlensäuregehalt der Exspirationsluft prüfte, wenn der Thorax durch verschiedene Zeiten hindurch in der Inspirationsstellung gehalten wurde. Da die ausgeathmete Luft dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Luft im Thorax am Ende des Inspiriums, so können wir seine Messungen auf unsere Formel (19) anwenden. Wir könnten zwar den Kohlensäuregehalt der ausgeathmeten Luft unmittelbar aus der Formel berechnen, da die in derselben auftretenden Constanten bestimmte Bedeutungen haben, wenn diese Bestandtheile, aus denen die Constanten Q, R und b zusammengesetzt sind, bekannt wären. Da aber diese von Individuum zu Individuum wechseln und zum Theile nicht einmal annähernd bestimmt sind, so müssen wir die Constanten der Gleichung (19) aus Becher's Versuchen selbst bestimmen und die Vergleichung der übrigen zur Bestimmung dieser Constanten nicht verwendeten Versuchsresultate mit den aus der Formel für sie hervorgehenden Werthen wird zeigen, ob sich die Vorgänge bei den Becher'schen Experimenten dem durch die Gleichung (19) ausgesprochenen Gesetze fügen oder nicht.

Becher fand, dass der Gehalt der ausgeathmeten Luft:

$$5{\cdot}552\,,\ 6{\cdot}256,\ \ 7{\cdot}176\,,\ 7{\cdot}282\,,\ 7{\cdot}497$$

Procent betrug, wenn die Luft beziehungsweise:

$$20\ ,\ 40\ ,\ 60\ ,\ 80\ ,\ 100$$

Secunden in der Lunge behalten wurde. (Da mir die betreffende Abhandlung Becher's, die sich in der „Zeitschrift für rationelle Medicin", neue Folge, Band VI, befindet, nicht zur Hand

war, habe ich diese Daten aus der „medicinischen Physik von Dr. A. Fick“ genommen.)

Nehmen wir der bequemeren Rechnung wegen zur Zeiteinheit die Dauer von 20 Secunden, und bezeichnen die den Zeiten 20, 40, 60, 80, 100 Secunden entsprechenden Kohlensäuremengen mit $\mathfrak{B}_1$, $\mathfrak{B}_2$, $\mathfrak{B}_3$, $\mathfrak{B}_4$, $\mathfrak{B}_5$, so ist:

$$\mathfrak{B}_1 = 5{\cdot}552\,,\ \mathfrak{B}_2 = 6{\cdot}256\,,\ \mathfrak{B}_3 = 7{\cdot}176$$
$$\mathfrak{B}_4 = 7{\cdot}282\,,\ \mathfrak{B}_5 = 7{\cdot}497$$

und nach der Formel (19) ist:

$$\mathfrak{B}_1 = Q - Rb$$
$$\mathfrak{B}_2 = Q - Rb^2$$
$$\mathfrak{B}_3 = Q - Rb^3$$
$$\mathfrak{B}_4 = Q - Rb^4$$
$$\mathfrak{B}_5 = Q - Rb^5.$$

Wählt man die erste, dritte und vierte dieser Gleichungen zur Berechnung von Q, R und b, so erhält man die erste von der dritten subtrahirend:

$$\mathfrak{B}_3 - \mathfrak{B}_1 = R\,(b - b^3)$$

also:

$$R = \frac{\mathfrak{B}_3 - \mathfrak{B}_1}{b - b^3}$$

und aus der ersten sodann:

$$Q = \mathfrak{B}_1 + \frac{\mathfrak{B}_3 - \mathfrak{B}_1}{1 - b^2},$$

führt man diese zwei Werthe von Q und R in die vierte Gleichung, so ist:

$$\mathfrak{B}_4 = \mathfrak{B}_1 + \frac{\mathfrak{B}_3 - \mathfrak{B}_1}{1 - b^2} + \frac{\mathfrak{B}_3 - \mathfrak{B}_1}{1 - b^2}\,.\,b^3$$

oder:

$$(\mathfrak{B}_3 - \mathfrak{B}_1)\,b^3 - (\mathfrak{B}_4 - \mathfrak{B}_1)\,b^2 + \mathfrak{B}_4 - \mathfrak{B}_3 = 0$$

die Gleichung, aus welcher b bestimmt werden soll. Sie verwandelt sich nach Einführung der numerischen Daten in:

$$1{\cdot}624\,b^3 - 1{\cdot}730\,b^2 + 0{\cdot}106 = 0$$

oder in:

$$b^3 - 1{\cdot}065\, b^2 + 0{\cdot}065 = 0.$$

Diese Gleichung hat 3 Wurzeln, eine negative und zwei positive, von denen eine 0·444, die andere 1 ist. Da

$$b = e^{-kn} = \frac{1}{e^{kn}}$$

eine positive Zahl und zugleich kleiner als 1 sein muss, so haben wir:

$$b = 0{\cdot}444$$

zu setzen, und es entsprechen dieser Wurzel die zwei folgenden Werthe von Q und R:

$$Q = 7{\cdot}571$$
$$R = 4{\cdot}549$$

so dass sich die Gleichung (19) für die Becher'sche Versuchsreihe verwandelt in:

$$\mathfrak{B} = 7{\cdot}571 - 4{\cdot}549\, (0{\cdot}444)^t.$$

Berechnet man nach dieser Formel $\mathfrak{B}_1$, $\mathfrak{B}_2$, $\mathfrak{B}_3$, $\mathfrak{B}_4$, $\mathfrak{B}_5$, so findet man:

$$\mathfrak{B}_1 = 5{\cdot}552\,,\ \mathfrak{B}_2 = 6{\cdot}675\,,\ \mathfrak{B}_3 = 7{\cdot}176$$
$$\mathfrak{B}_4 = 7{\cdot}394\,,\ \mathfrak{B}_5 = 7{\cdot}495.$$

Die Übereinstimmung muss als genügend betrachtet werden, da die Fehler der Versuche schon in der ersten Decimale auftreten. Setzt man in unserer Formel $t = 0$, so folgt:

$$\mathfrak{B}_0 = Q - R = 7{\cdot}571 - 4{\cdot}549 = 3{\cdot}022.$$

Becher fand den Kohlensäuregehalt der ausgeathmeten Luft, die nur sehr kurze Zeit in den Lungen behalten wurde, zu 3·636. Obiges $\mathfrak{B}_0$ bedeutet den Kohlensäuregehalt, welchen die ausgeathmete Luft hätte, wenn während des Inspiriums gar keine Kohlensäure aus dem Blute entweichen würde.

Aus der Formel (18) ergeben sich zugleich die die Ausscheidung der Kohlensäure vergrössernden Umstände. Es ist die aus dem Blute austretende Menge von Kohlensäure A desto grösser, je grösser:

$$p_0 - P$$

d. i. der Unterschied zwischen den Spannungen der im Blute vorhandenen und der freien Kohlensäure ist. Ferner ist A um so grösser, je kleiner n, und da:

$$n = \frac{760}{V}$$

worin V das Volumen des Thorax während des Inspiriums bedeutet, so ist die aus dem Blute austretende Menge der Kohlensäure um so grösser, je grösser dieses Volumen des Thorax ist.

7. Wir wollen nun keine specielle Voraussetzung mehr über den Druck des äusseren Gases und seine Veränderlichkeit machen, sondern ihn allgemein als variabel mit der Zeit ansehen, das Gesetz, nach welchem sich derselbe mit der Zeit ändert, bezeichnen wir mit $F(t)$. Die Gleichung (1) gestaltet sich sodann zur folgenden:

$$dA = k[F(t) - mA]\, dt$$

die man auch unter der Form:

$$\frac{dA}{dt} + kmA - kF(t) = o \tag{20}$$

darstellen kann. Die Integration dieser Gleichung bewerkstelligen wir durch die Substitution:

$$A = u \,.\, v$$

unter u und v zwei nicht näher bestimmte Functionen von t verstanden. Da

$$\frac{dA}{dt} = v\frac{du}{dt} + u\frac{dv}{dt}$$

ist, so verwandelt sich die Gleichung (20) in die folgende:

$$v\frac{du}{dt} + u\frac{dv}{dt} + kmuv - kF(t) \,. = 0$$

oder in:

$$v\left(\frac{du}{dt} + kmu\right) + \left(u\frac{dv}{dt} - kF(t)\right) = 0.$$

Dieser Gleichung kann offenbar durch solche Formen der bisher noch unbestimmt gelassenen Functionen u und v Genüge geleistet werden, welche den beiden Gleichungen:

$$\frac{du}{dt} + kmu = 0$$

$$u \frac{dv}{dt} - kF(t) = 0$$

als Integrale angehören. Die erstere dieser zwei Gleichungen gibt:

$$u = C e^{-kmt}$$

wenn C die Constante der Integration darstellt und nach Einführung dieses Werthes von u in die zweite der obigen Gleichung nimmt diese die Form:

$$dv = \frac{k}{C} e^{kmt} . F(t) dt$$

an, woraus sich:

$$v = \frac{k}{C} \int e^{kmt} . F(t) . dt + C_1$$

ergibt, worin C_1 wieder die Integrationsconstante darstellt. Man hat sonach:

$$A = u . v = C e^{-kmt} \left[C_1 + \frac{k}{C} \int e^{kmt} F(t) dt \right]$$

$$= ke^{-kmt} \left[B + \int e^{kmt} F(t) dt \right]$$

worin B eine constante Zahl bedeutet und für $\frac{CC_1}{k}$ gesetzt ist. Um diese Constante zu bestimmen, nehmen wir an, dass für den Zeitpunkt, den wir mit $t = o$ notiren, die im Absorbenten befindliche Gasmenge $\mathfrak{A}$ war, so besteht die folgende Relation:

$$\mathfrak{A} = k \left[B + \int_o e^{kmt} F(t) dt \right]$$

aus der sich:

$$B = \frac{\mathfrak{A}}{k} - \int_o e^{kmt} F(t) dt$$

ergibt, worin die dem Integralzeichen angehängte Nulle bedeutet, dass in dem berechneten Integralwerthe des unter dem Integralzeichen stehenden Differentialausdruckes die veränderliche $t = o$ zu setzen ist. Mit Berücksichtigung dieses Werthes von B haben wir:

$$(21) \qquad A = e^{-kmt}\left[\mathfrak{A} + k\int_0^t e^{kmt}\, F(t)\, dt\right].$$

Die Zusammenziehung des unbestimmten Integrals $\int e^{kmt}\, F(t)\, dt$ und des Symbols $\int\limits_0 e^{tm}\, F(t)\, dt$ in das in der letzten Gleichung stehende Grenzintegral ist hier offenbar erlaubt, weil das unbestimmte Integral keine Constante mehr in sich involvirt, denn diese wurde schon ursprünglich von demselben gesondert.

Die Gleichung (21) gibt uns für jeden Zeitpunkt t die im Absorbenten enthaltene Gasmenge, sobald der Druck, den das äussere Gas auf dem Absorbenten ausübt, also $F(t)$ gegeben ist. Wäre dieser z. B. constant $= P$, so ergibt sich aus (21) unmittelbar die Formel (10), welche wir für diesen speciellen Fall gefunden haben. Wir wollen jedoch die Gleichung (15) noch in etwas transformiren und benützen dazu die Eigenschaft der Grenzintegrale, welche sich in der Gleichung:

$$\int_a^b \varphi(x) \cdot \psi(x)\, dx = \psi[a + \vartheta(b-a)] \int_a^b \varphi(x)\, dx$$

ausspricht, worin a und b die Grenzen der Integration, $\varphi(x)$ und $\psi(x)$ zwei beliebige stetige Functionen der Variablen x und ϑ einen echten Bruch bedeuten. Wenden wir diese Relation auf das in der Gleichung (21) enthaltene Grenzintegral an, indem wir:

$$x = t \;,\; a = o \;,\; b = t$$

$$\varphi(x) = e^{kmt} \;,\; \psi(x) = F(t)$$

setzen, so wird:

$$\int_0^t e^{kmt}\, F(t)\, dt = F(\vartheta t) \int_0^t e^{kmt}\, dt = F(\vartheta t)\left[\frac{e^{kmt}}{km} - \frac{1}{km}\right];$$

führt man diesen Werth in die Gleichung (21) ein, so erhält man:

$$A = e^{-kmt}\left[\mathfrak{A} + F(\vartheta t) \cdot \left(\frac{e^{kmt}}{m} - \frac{1}{m}\right)\right]$$

oder:

$$(22) \qquad A = \frac{F(\vartheta t)}{m} + \left[\mathfrak{A} - \frac{F(\vartheta t)}{m}\right] \cdot e^{-kmt}$$

unter der Voraussetzung, dass $F(t)$ eine stetige Function der Zeit t sei.

Nehmen wir an, der Vorgang der Absorption sei zu einer bestimmten Zeit als beendet zu betrachten, und wir wollten die Menge des im Absorbenten enthaltenen Gases wissen, so müssen wir dabei bemerken, dass die Absorption nur dann als beendet betrachtet werden könne, wenn sich der äussere Druck durch längere Zeit hindurch nicht mehr geändert hat. Nennen wir den constanten Werth, den $F(t)$ von diesem Zeitpunkte an hat p_0, so können wir in der Gleichung (22), um die am Ende der Absorption in dem Absorbenten enthaltene Gasmenge $\mathfrak{A}_0$ zu erhalten, $t = \infty$ und $F(\vartheta t) = p_0$ setzen und haben sodann:

$$\mathfrak{A}_0 = \frac{p_0}{m}$$

d. h. die absorbirte Gasmenge ist proportional dem Drucke des äusseren Gases, der am Ende der Absorption stattgefunden hat. Die von dem Absorbenten aufgenommene Gasmenge ist dieselbe, ob dieser Druck während des ganzen Processes constant gewaltet oder ob er erst am Schlusse mannigfacher Veränderungen in diesem seinen Werthe aufgetreten und denselben dann beibehalten hat.

Schon Henry hatte das Gesetz aus seinen Versuchen abgeleitet, dass die von einem bestimmten Absorbenten aufgenommene Menge eines und desselben Gases zu dem Drucke, den das äussere Gas auf den Absorbenten ausübt, im directen Verhältnisse stehe, es wurde aber von anderen Physikern stark bezweifelt, indem die ungenauen Versuche dieser mit demselben nicht stimmen wollten, wenigstens restringirte man aber die Giltigkeit dieses Gesetzes nur auf einige Fälle, dass es für alle nicht gelte, werden wir später zeigen und zugleich angeben, für welche es ausser Anwendung kommen müsse, dass es aber eine viel allgemeinere Giltigkeit besitze, als es die früheren Physiker glaubten, haben neuerdings Bunsen's genaue Untersuchungen, die sich an dem oben angegebenen Orte finden, dargestellt. Um das erwähnte Gesetz, welches in der von Henry gegebenen Form nur Sinn hat für Absorption unter constantem Drucke, allgemeiner zu stellen und auch an die übrigen Fälle anzupassen, muss man es genauer determiniren und so aussprechen, dass die von einem bestimmten Absorbenten aufgenommene Menge eines und desselben Gases unter übrigens

gleichen Umständen immer proportional ist dem Drucke, den das äussere Gas am Ende der Absorption auf den Absorbenten ausübt. Dieser Satz folgt aus der Erklärung, die wir für die Absorptionserscheinungen geben und dessen Übereinstimmung mit der Erfahrung ist zugleich ein Zeugniss für die Naturgemässheit der Annahme, die wir machten, nämlich der, dass die Spannkraft des absorbirten Gases mit seiner Menge im directen Verhältnisse stehe.

8. Das angeführte Gesetz lässt mehrfache Anwendungen zu. Es liefert ein Mittel an die Hand, den Absorptionscoëfficienten verschiedener Gase zu bestimmen. Bringt man das zu untersuchende Gas in die Torricellische Leere einer volumetrisch getheilten Gasröhre, bestimmt dessen Volumen V und den Druck, unter dem es steht, P, bringt hernach h Volumtheile der Substanz, die man auf das erwähnte Gas prüfen will, zu diesem, so wird Gas absorbirt werden und das Quecksilber in der Gasröhre nach einer gewissen Zeit wieder einen stationären Stand annehmen, in welchem Falle die Absorption als vollendet betrachtet werden kann. Es sei nun das Volumen, welches nach der Absorption von dem Gase eingenommen wird, V' und der Druck, unter dem es steht, P'. Bezeichnet man die ursprünglich eingelassene Gasmenge mit $\mathfrak{A}_1$, so ist:

$$\mathfrak{A}_1 = V \cdot \frac{P}{760}$$

und stellt $\mathfrak{A}_2$ die nach der Absorption übriggebliebene Gasmenge dar, so ist:

$$\mathfrak{A}_2 = V' \cdot \frac{P'}{760}$$

folglich die absorbirte Menge des Gases, die wir mit $\mathfrak{A}$ bezeichnen;

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_1 - \mathfrak{A}_2 = (VP - V'P') \frac{1}{760}$$

Nun ist $\mathfrak{A}$ zugleich das Absorptionsmaximum, welches dem Drucke P' entspricht, also nach Formel (5):

$$\mathfrak{A} = \alpha h \frac{P'}{760}$$

somit:

$$\alpha h \frac{P'}{760} = (VP - P'V') \frac{1}{760}$$

woraus der Absorptionscoëfficient:

$$\alpha = \frac{1}{h} \left[\frac{VP}{P'} - V' \right]$$

folgt. Die Grössen P, P' so wie V und V' müssen auf die Normaltemperatur von 0° C reducirt sein. α ist dann der Absorptionscoëfficient der untersuchten Substanz bezüglich des angewendeten Gases für jene Temperatur, welche die Substanz und das Gas hatten.

Es ist daher bei der Bestimmung des Absorptionscoëfficienten überflüssig, das nach der Absorption übrig gebliebene Gas wieder unter denselben Druck zu bringen, unter dem es vor der Absorption stand, wie man es früher immer machte, ja es ist nicht blos überflüssig, sondern die Genauigkeit des Versuches beeinträchtigend, indem das bereits hergestellte Gleichgewicht zwischen dem Drucke des absorbirten und des freien Gases dadurch wieder gestört wird.

Man kann das angeführte Absorptionsgesetz auch anwenden zur Bestimmung der Gasmenge, welche eine gegebene Substanz in sich absorbirt enthält, vorausgesetzt, dass sie nur ein Gas in sich hat, mittelst eines Absorptionsversuches. Bringt man in dieselbe toricellische Leere h Volumseinheiten der gegebenen Substanz, so wird sie Gas frei lassen, wie wir es bei Betrachtung des vierten speciellen Falles gesehen haben. Nach dem Wiedereintreten des Gleichgewichtszustandes sei V das Volumen, welches von dem ausgetretenen Gase eingenommen wird, und P der Druck, unter dem es steht. Das Quantum des ausgetretenen Gases $\mathfrak{A}'$ ist gegeben durch die Formel:

$$\mathfrak{A}' = V \cdot \frac{P}{760}$$

worin V und P auf die Temperatur von $o^\circ C$ reducirt gedacht sind. Ein anderer Theil des Gases ist aber noch absorbirt in der Substanz zurückgeblieben und ist das Maximum der Menge, welches von ihr bei dem Drucke P aufgenommen werden kann; bezeichnen wir diese Menge mit $\mathfrak{A}''$, so ist nach Formel (5):

$$\mathfrak{A}'' = \alpha h \cdot \frac{P}{760}$$

also ist die ursprünglich in h Volumseinheiten der Substanz vorhandene Gasmenge, die wir durch $\mathfrak{A}$ ausdrücken, gegeben durch:

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}' + \mathfrak{A}'' = (\alpha h + V)\frac{P}{760}.$$

Ist x die Gasmenge des Gases in einer Volumseinheit der Substanz, so ist:

$$\mathfrak{A} = hx$$

hiemit:

$$x = \frac{\mathfrak{A}}{h} = \left(\alpha + \frac{V}{h}\right)\frac{P}{760}$$

womit die Aufgabe gelöst ist, sobald man α, also die Natur des Gases kennt. Würde dies nicht der Fall sein, so genügte ein zweiter Versuch derselben Art, für den die im ersten Versuche mit h, V, P bezeichneten Grössen h', V', P' wären, um eine zweite Gleichung:

$$x = \left(\alpha + \frac{V'}{h'}\right)\frac{P'}{760}$$

zu gewinnen, die in Verbindung mit der obigen zur Bestimmung von x und α hinreicht. Hat man dann eine Absorptionstabelle für die gegebene Substanz, so braucht man in derselben nur das α aufzusuchen, um zu sehen, welchem Gase es angehört. Setzt man der Kürze wegen:

$$\frac{P}{760} = a\,,\ \frac{VP}{760\,h} = b$$

und ebenso:

$$\frac{P'}{760} = a'\,,\ \frac{V'P'}{760\,h'} = b'$$

so gehen obige zwei Gleichungen über in:

$$x = a\,\alpha + b$$
$$x = a'\,\alpha + b'$$

aus denen man:

$$x = \frac{a'\,b - a\,b'}{a' - a}$$
$$\alpha = \frac{b - b'}{a' - a}$$

findet.

Hat man die Grössen x und α bestimmt, so kann man zugleich mittelst derselben den Druck rechnen, mit welchem das dem

absorbirten homologe freie Gas zum mindesten auf den Absorbenten gewirkt haben musste. Bezeichnen wir diesen mit p, so ist, wenn wir x als das Absorptionsmaximum betrachten, welches diesem Drucke entspricht:

$$x = \alpha \frac{p}{760}$$

also:

$$p = 760 \cdot \frac{x}{\alpha}$$

oder wenn wir die Werthe für x und α einsetzen:

$$p = 760 \cdot \frac{ba' - ab'}{b - b'}.$$

Der Druck, den das zur Absorption gekommene Gas auf den Absorbenten ausübte, kann aber auch noch grösser gewesen sein, wenn die aufgenommene Gasmenge nicht einem vollständig zum Verlaufe gekommenen Absorptionsprocesse ihr Dasein in der Substanz verdankt.

Man könnte diese Methode z. B. benützen, um Quellenwasser auf seinen Kohlensäuregehalt zu prüfen, wenn man annehmen dürfte, dass sonst kein anderes Gas in dem Wasser vorhanden sei. Doch meistens, sowohl in diesem speciellen, als auch in vielen anderen Fällen wird man diese Annahme nicht erlaubt finden, besonders wenn die Gasschwängerung nicht auf künstlichem Wege geschah, in der Natur aber sind Gemenge von Gasen viel häufiger, als reine Gase, wir gehen daher zur Betrachtung der Erscheinungen über, die bei der Absorption von Gasmengen auftreten.

III.

Wenn irgend eine Substanz von einem Gemenge von Gasen umgeben ist, so wird sie entweder gegen alle Bestandtheile oder doch gegen einige derselben ein entschiedenes Absorptionsvermögen zeigen, das also verschieden sein wird jedem einzelnen Gase gegenüber, je nach der Natur dieses Gases. Der totale Absorptionsvorgang theilt sich in mehrere partielle je nach der Anzahl der Bestandtheile des Gasgemenges und nimmt man an, dass die Gase auch im absorbirten Zustande demselben (Dalton'schen) Gesetze der wechselseitigen gleichförmigen Durchdringung gehorchen, wie im freien,

wobei also wieder vorausgesetzt wird, dass sie auch im absorbirten Zustande ihren gegenseitigen chemischen Indifferentismus nicht aufgeben; so lassen sich die Erscheinungen bei der Absorption von Gasgemengen auf dieselbe Art und Weise behandeln, wie diejenigen, die bei der Absorption einfacher Gase auftreten. Dalton hatte zuerst die hier vorkommenden Erscheinungen zurückgeführt auf die in der ersten Abtheilung behandelten, wie dies geschieht, soll zunächst gezeigt werden, dann aber muss auch noch die Untersuchung folgen, wann diese Zurückführung gestattet ist, und überhaupt müssen die Voraussetzungen näher angegeben werden, die man stillschweigend bei dieser Behandlungsweise dieser Erscheinungen macht.

Jedes Gas dehnt sich in einem ihm dargebotenen Raume gleichförmig aus, einerlei, ob dieser Raum schon andere sich mit diesem Gase nicht chemisch verbindende enhalte oder nicht. Dies auf die Absorption von Gasgemengen angewendet führt zu dem Schlusse, dass jedes Gas in einem solchen Gemenge für sich absorbirt werde, gerade so, als ob es allein vorhanden wäre, die absorbirte Menge dieses Gases wird daher, wenn wir von dem Einflusse der Temperatur absehen, nur abhängen von der Menge der absorbirenden Flüssigkeit, deren Coëfficienten bezüglich dieses Gases und dem Drucke, welchen dieses Gas für sich auf den Absorbenten ausüben würde. Nach diesem wird daher ein Körper, der bereits von einem Gase irgend ein Quantum absorbirt hat, auch ein zweites zur Atmosphäre des ersteren hinzugegebenes aufzunehmen im Stande sein. Wurde der Druck, den das erstere Gas auf den Absorbenten ausübte, durch die Zufuhr des zweiten Gases nicht geändert, nimmt also das Gemenge dasselbe Volumen ein, so wird die Absorption des ersten Gases, wenn sie früher bereits vollendet war, durch die Zufuhr des zweiten Gases nicht gestört, sondern es wird nur eine neue bezüglich des zweiten Gases beginnen, wenn nur das Volumen, unter dem das Gasgemenge steht, ein constantes ist. Dabei ist aber ausser der Wirksamkeit des Dalton'schen Gesetzes auch noch die Eigenschaft des Absorbenten vorausgesetzt, dass sich sein Absorptionsvermögen bezüglich eines zweiten Gases dadurch nicht ändere, dass er bereits ein anderes in sich aufgenommen, dass also die anziehenden Kräfte, welche zwischen den Theilchen des Absorbenten und denen des zweiten Gases wirken, durch die Berührung dieser Theilchen mit

einem anderen Gase keine Änderung erleiden. Durch Experimente ist diese Annahme hinreichend gerechtfertigt worden für jene Fälle, für welche die Gase in nicht grossen Mengen aufgenommen werden, während für stark absorbirbare Gase diese Voraussetzung und das damit in Verbindung stehende Henry'sche Gesetz nicht mehr Geltung haben, worauf wir später noch besondere Rücksicht nehmen werden.

Die Giltigkeit dieser Annahmen vorausgesetzt, betrachten wir noch im Allgemeinen den Fall, dass ein Körper von einem Gase eine gewisse Menge verschluckt habe und in die Atmosphäre eines zweiten von dem verschluckten verschiedenen Gases komme. Dem absorbirten Gase wirkt in dieser gar kein äusserer Druck entgegen, es wird daher ein Theil desselben aus dem Absorbenten austreten nach den in II. 3. und II. 4. gelieferten Regeln, zugleich wird aber ein Theil des neuen Gases in den Absorbenten eintreten nach den in II. 1. oder in II. 2. entwickelten Sätzen, wenn man nur in diesen immer den von jedem einzelnen Gase ausgeübten partiellen Druck in Rechnung bringt. Daraus geht hervor, welche Bedeutung dem gewöhnlich als Resultat von Experimenten angegebenen Satze: „Hat ein Körper schon eine gewisse Menge von einem Gase aufgenommen, so kann ein Theil desselben wieder durch eine andere Gasart verdrängt werden", zu geben sei. Von einem eigentlichen Verdrängen ist so lange keine Rede, als das Henry'sche Gesetz noch Geltung hat, denn sonst müsste man um so mehr auch sagen, dass der leere Raum im Stande sei, Gas aus einem Körper zu verdrängen.

Wenn man die gegebene Grundansicht über die Absorption von Gasgemengen festhält, so ist klar, dass die Gleichung (1) in der Einleitung für jedes einzelne Gas eines Gemenges unabhängig von anderen gilt, wenn nur für die in derselben vorkommende Grösse p der Partialdruck, den das in Betracht gezogene Gas auf den Absorbenten ausübt, gesetzt wird. Dieser ist in den gewöhnlichen Fällen nicht unmittelbar gegeben, sondern man kann nur die Kenntniss des Gesammtdruckes des Gemenges, nebstbei aber die Zusammensetzung dieses als bekannt annehmen. Ist aber der Gesammtdruck des Gemenges P, dessen Volumen unter diesem Drucke V, und enthält die Volumseinheit des Gasgemenges unter diesem Drucke x Volumseinheiten eines bestimmten Gases, wo also x einen echten Bruch bedeutet, so findet man den Partialdruck dieses bestimmten Gases P_x nach dem Mariotte'schen Gesetze durch die Relation:

$$P_x : P = \frac{1}{V} : \frac{1}{xV}$$

bestimmt, woraus:

$$(1) \qquad P_x = xP$$

folgt. Nach dieser Regel ist es also leicht den Partialdruck eines Gases aus dem Gesammtdrucke des Gemenges zu bestimmen, sobald man das volumetrische Quantum des Gases in dem Gemenge kennt. Geschieht daher die Absorption in einem freien Gasgemenge, das durch Ersatz der absorbirten Gasquantitäten von aussen fortwährend denselben Gesammtdruck und in demselben die einzelnen Gase immer dieselben Partialdrücke auf den Absorbenten ausüben, so ist für jedes einzelne Gas die Absorption für den Fall zu bestimmen, dass es mit dem constanten Drucke $xP, yP, zP, \ldots$ auf den Absorbenten wirke, wenn es in der Volumseinheit des Gemenges in x, y, z ... Theilen enthalten ist. Es ist sonach leicht für jedes Gas die bis zu einer bestimmten Zeit absorbirte Menge nach II. 1. zu bestimmen und die Summe aller so für die einzelnen Gase bestimmten Mengen gibt das ganze aus dem Gasgemenge vom Absorbenten aufgenommene Quantum.

Etwas complicirter ist der Fall der Absorption eines Gasgemenges in einem geschlossenen Raume, dessen Volumen wir als variabel betrachten wollen, weil die gewöhnlichen in der Praxis vorkommenden Fälle dies erheischen. In einem solchen Raume denken wir uns ein Gasgemenge, das von einer Substanz zum Theile absorbirt wird. Da die Gase nicht in gleichen Quantitäten von der Substanz aufgenommen werden, so ändert sich während der Absorption nicht blos der Druck, unter dem das Gasgemenge steht, sondern auch dessen Zusammensetzung, die man nur für das Gemenge, wie es vor der Absorption statthat, als gegeben ansehen darf. Wir haben daher zur Bestimmung der absorbirten Gasmenge nur folgende Daten, das Volumen, den Druck und die Zusammensetzung des Gasgemenges vor der Absorption, das Volumen und den Druck des Gemenges nach der Absorption. Diese gegebenen Volumina bezeichnen wir mit V, V' und die Drucke mit P, P'. Die Volumseinheit des Gemenges enthalte vor der Absorption die verschiedenen Gase zu x_1, x_2, x_3 ... Theilen unter dem anfänglichen Drucke P. Wir bestimmen nun die nach vollendeter Absorption von der Substanz aufgenommenen Mengen der einzelnen Gase auf folgende Weise.

Die absorbirte Menge eines Gases ist für ein gegebenes Quantum des Absorbenten nur abhängig von dem Absorptionscoëfficienten als einer Constanten und dem Drucke, den das nicht absorbirte Gas nach der Absorption auf den Absorbenten ausübt. Diesen aber unmittelbar aus dem Gesammtdrucke des Gemenges nach der Absorption zu bestimmen, ist uns unmöglich, weil die Zusammensetzung des Gemenges nach der Absorption nicht bekannt ist. Wohl aber können wir den Partialdruck rechnen den das fragliche Gas vor der Absorption unter dem Volumen V auf den Absorbenten ausübte, er ist z. B. für das erste Gas $x_1 P$, und aus diesem können wir auch den Partialdruck P_1 rechnen, welchen das in Betrachtung gezogene Gas vor der Absorption auf den Absorbenten ausgeübt hätte, wäre es nicht unter dem Volumen V, sondern unter dem Volumen V' gestanden, denn wir haben dazu die Relation:

$$P_1 : x_1 P = \frac{1}{V'} : \frac{1}{V}$$

woraus:

$$P_1 = x_1 P \frac{V}{V'}$$

folgt. Auf dieselbe Weise findet man, wenn P_2 dieselbe Bedeutung für das zweite Gas, welche P_1 für das erste hat:

$$P_2 = x_2 P \frac{V}{V'}$$

und ähnliche Formeln für die analogen Grössen der übrigen Gase.

Haben wir aber so den Druck, den das betrachtete Gas vor der Absorption auf den Absorbenten ausübte unter demselben Volumen, unter welchem es sich nach der Absorption befindet, so können wir die in II. 2. gemachten Betrachtungen über die Absorption unter constantem Volumen anwenden und die dort erhaltene Formel für die absorbirte Gasmenge:

$$\mathfrak{A} = \frac{\alpha h P}{760\left(1 + \frac{\alpha h}{V}\right)}$$

benützen, wenn wir nur die darin enthaltenen Grössen für unsern Fall umgestalten. Wir wollen die vom Absorbenten aufgenommene Menge des ersten Gases mit $\mathfrak{A}_1$ bezeichnen, den Absorptionscoëfficienten der Substanz für dieses Gas mit α_1, zugleich kommen für P

und V die Grössen P_1 und V' zu schreiben, so geht dann obige Formel über in:

$$\mathfrak{A}_1 = \frac{\alpha_1 h P_1}{760\left(1+\frac{\alpha h}{V'}\right)}$$

oder wenn man die Formel (2) berücksichtiget:

$$\mathfrak{A}_1 = \frac{\alpha_1 h x_1 P V}{760(V' + \alpha_1 h)}. \tag{3}$$

Vertauscht man $\mathfrak{A}_1$ α_1 x_1 mit $\mathfrak{A}_2$ α_2 x_2, $\mathfrak{A}_3$ α_3 x_3, ... so erhält man die analogen Formeln für die übrigen Gase.

Nun wissen wir, dass das absorbirte Gasquantum proportional ist dem nach der Absorption wirklich stattfindenden Drucke und dass der Proportionalfactor in allen Fällen durch:

$$\frac{1}{m} = \frac{\alpha h}{760}$$

gegeben ist, folglich ist der Partialdruck, den das erste Gas nach der Absorption auf den Absorbenten ausübt, wenn wir ihn mit P_1' bezeichnen, bestimmt durch:

$$P_1' = \frac{760\,\mathfrak{A}_1}{\alpha_1 h} = \frac{x_1 P V}{V' + \alpha_1 h} \tag{4}$$

und nennen wir den Partialdruck des zweiten, dritten ... Gases P_2', P_3' ..., so ergeben sich die Werthe für diese aus der Formel (4) durch Vertauschung des Index 1 mit den Indices 2, 3 ...

Da wir jetzt den Partialdruck jedes der Gase unter dem gegebenen Volumen V' kennen, so können wir die in diesem Volumen von jedem vorkommende Menge, also auch die Zusammensetzung des unabsorbirten Gemenges bestimmen. Bezeichnen $\mathfrak{B}_1$, $\mathfrak{B}_2$, $\mathfrak{B}_3$ .... die reducirten Mengen der einzelnen Gase im Rückstande, so haben wir für $\mathfrak{B}_1$ z. B. die Relation:

$$760 : P_1' = \frac{1}{\mathfrak{B}_1} : \frac{1}{V'}$$

woraus:

$$\mathfrak{B}_1 = V' \frac{P_1'}{760}$$

oder mit der Berücksichtigung der Formel (4):

$$\mathfrak{B}_1 = \frac{x_1 P V}{760\left(1+\frac{\alpha_1 h}{V'}\right)} \tag{5}$$

folgt. Auf dieselbe Weise erhält man $\mathfrak{B}_2$, $\mathfrak{B}_3$ . . .

Offenbar muss $\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{B}_1$ die ursprünglich vorhandene Menge des ersten Gases liefern, jedoch, da sowohl $\mathfrak{A}_1$ als auch $\mathfrak{B}_1$ reducirte Volumina sind, die reducirte ursprüngliche Menge des ersten Gases. Es ist:

$$\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{B}_1 = \frac{\alpha_1 h x_1 P V}{760(V'+\alpha_1 h)} + \frac{x_1 P V V'}{760(V'+\alpha_1 h)} = x_1 V . \frac{P}{760} .$$

Ebenso ist $\mathfrak{A}_2 + \mathfrak{B}_2 = x_2 V \frac{P}{760}$ u. s. w.

Zwischen dem Gesammtdrucke des Gemenges nach der Absorption P' und den Partialdrücken P_1', P_2'. P_3', . . . der einzelnen Gase besteht noch die Relation:

$$P' = P_1' + P_2' + P_3' + \ldots .$$

also auch:

$$P' = PV\left[\frac{x_1}{V'+\alpha_1 h} + \frac{x_2}{V'+\alpha_2 h} + \frac{x_3}{V'+\alpha_3 h} + \ldots\right].$$

Somit wäre die Darstellung der Absorption von Gasmengen erledigt, indem alle Grössen, die man zu erfahren wünscht, durch die Gleichungen (3), (4), (5) aus den unmittelbar gegebenen abgeleitet worden sind.

Wir wollen zum Schlusse noch eine Anwendung von diesen Gesetzen machen, um das Gasquantum, welches eine gegebene Substanz absorbirt enthält, aus Versuchen zu bestimmen und zwar für den Fall, dass das absorbirte Gas ein Gemenge zweier Gase sei, und für jedes Gas einzeln die Mengenbestimmung gegeben werden sollte.

Man bringe zuerst h' Volumseinheiten der Substanz in die Torricellische Leere einer nach Volumtheilen graduirten Glasröhre, so lässt diese Substanz von den absorbirten Gasen einen Theil frei und es möge nach Wiederherstellung des Gleichgewichtes, das Volumen, das das ausgetretene Gasgemenge einnimmt V', der Druck den es auf den Absorbenten ausübt P' sein. Bei einem zweiten Versuche bringe man h'' Volumseinheiten der Substanz in die Torricellische Leere und es seien V'' und P'' Volumen und Druck des jetzt ausgetretenen Gasgemenges nach wiederhergestelltem Gleichgewicht.

Diese zwei Versuche genügen zur Bestimmung der Menge, welche von jedem Gase in der untersuchten Substanz vorhanden sind.

Wüssten wir die Partialdrücke der beiden Gase, mit denen sie nach Wiederherstellung des Gleichgewichtes auf den Absorbenten wirken, so könnten wir sowohl die in der Substanz noch zurückgebliebene als auch die aus derselben ausgetretene Menge jedes Gases rechnen, die Summe je zweier dieser Mengen würde dann das ganze in der Substanz ursprünglich enthaltene Quantum eines jeden Gases geben. Bezeichnen wir mit P_1', P_2' diese beiden Partialdrücke der zwei Gase beim ersten, mit P_1'', P_2'' beim zweiten Versuch, so ist die reducirte Menge des ausgetretenen ersten Gases:

$$\mathfrak{B}_1 = V' \frac{P_1'}{760}$$

und die Menge des zurückgebliebenen:

$$\mathfrak{A}_1 = \alpha_1 h' \frac{P_1'}{760}$$

für das zweite Gas haben wir ebenso, wenn $\mathfrak{B}_2$, $\mathfrak{A}_2$ die analogen Bedeutungen für dasselbe, die $\mathfrak{B}_1$ und $\mathfrak{A}_1$ für das erste haben:

$$\mathfrak{B}_2 = V' \frac{P_2'}{760}$$

$$\mathfrak{A}_2 = \alpha_2 h' \frac{P_2'}{760}.$$

Nun ist $\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{B}_1$ die ganze Menge des ersten Gases, welche in der Menge h' der Substanz vorhanden war, bezeichnen wir die in der Volumseinheit dieser Substanz enthaltene Menge des ersten Gases mit x_1, und dieselbe Grösse für das zweite Gas mit x_2, so ist:

$$\mathfrak{A}_1 + \mathfrak{B}_1 = h' x_1$$

$$\mathfrak{A}_2 + \mathfrak{B}_2 = h' x_2$$

oder nach Substitution der obigen Werthe und Division durch h'.

$$x_1 = \frac{\alpha_1 h' + V'}{760\, h'} . P_1'$$

$$x_2 = \frac{\alpha_2 h' + V'}{760\, h'} . P_2'$$

zu welchen zwei Gleichungen uns der erste Versuch noch die Relation:

$$P' = P_1' + P_2'$$

liefert. Bedeuten P_1'' und P_2'' die Partialdrücke der beiden Gase nach Wiederherstellung des Gleichgewichtes beim zweiten Versuche, so ergeben sich aus diesem, wie aus dem ersten, folgende drei Gleichungen:

$$x_1 = \frac{\alpha_1 h'' + V''}{760 h''} \cdot P_1''$$

$$x_2 = \frac{\alpha_2 h'' + V''}{760 h''} \cdot P_2''$$

$$P'' = P_1'' + P_2''.$$

In den so gewonnenen sechs Gleichungen haben wir eben so viele Unbekannte, nämlich x_1, x_2, P_1', P_2', P_1'', P_2'' also ist das vorliegende Problem ein bestimmtes. Setzen wir der Kürze halber:

$$\frac{\alpha_1 h' + V'}{760 h'} = A_1', \quad \frac{\alpha_1 h'' + V''}{760 h''} = A_1''$$

$$\frac{\alpha_2 h' + V'}{760 h'} = A_2', \quad \frac{\alpha_2 h'' + V''}{760 h''} = A_2''$$

so nehmen die sechs Gleichungen folgende Form an:

$$x_1 = A_1' P_1' = A_1'' P_1''$$

$$x_2 = A_2' P_2' = A_2'' P_2''$$

$$P' = P_1' + P_2'$$

$$P'' = P_1'' + P_2''.$$

Eliminirt man aus ihnen P_1', P_2', P_1'' und P_2'', so erhält man die folgenden zwei Gleichungen zur Bestimmung von x_1 und x_2:

$$A_1' A_2' P' - A_1' x_2 - A_2' x_1 = 0$$

$$A_1'' A_2'' P'' - A_1'' x_2 - A_2'' x_1 = 0$$

und daraus:

$$x_1 = \frac{A_1' A_1'' (A_2'' P'' - A_1' P')}{A_1' A_2'' - A_1'' A_2'}$$

$$x_2 = \frac{A_2' A_2'' (A_1' P' - A_1'' P'')}{A_1' A_2'' - A_1'' A_2'}.$$

Es ist klar, dass man auf dieselbe Weise auch verfahren könne, wenn in einer Substanz mehr als zwei Gase absorbirt enthalten sein sollten, immer hat man so viel Versuche nöthig als Gase vorhanden sind, weil jeder Versuch zwar drei Gleichungen aber zugleich auch zwei neue Unbekannte mit sich bringt. Ebenso kann man, wenn man

mit einer Substanz, welche zwei Gase absorbirt enthält, vier derartige Versuche anstellt, nebst den Grössen x_1 und x_2 auch noch α_1 und α_2 bestimmen, und aus der Tabelle der Absorptionscoëfficienten für die untersuchte Substanz zu α_1 und α_2 die zugehörigen Gasarten finden, so dass man also aus diesen vier Versuchen ableiten kann, welche Gase in der Substanz vorhanden sind, und in welcher Menge. Da man nach diesem den Absorptionscoëfficienten als ein specifisches Charakteristikon eines Gases betrachten kann, das auch genügt, um die Natur des Gases zu erkennen, so erhellt auch aus diesem Umstande die Wichtigkeit der Lehre von der Absorption der Gase für die Chemie und für die Physiologie. Eine andere Anwendung von diesen Gesetzen der Absorption findet man noch bei Bunsen an dem oben angegebenen Orte.

IV.

Wir wollen noch einige Betrachtungen über die Dichte, welche ein Gas besitzt, wenn es in einer bestimmten Menge in einer Substanz absorbirt sich befindet, machen. Diese Dichte wäre leicht genau anzugeben, sobald wir wüssten auf welche Weise das Gas in dem Absorbenten verbreitet sei. Nehmen wir an, das Gas verbreitet sich in dem Absorbenten gleichförmig wie in einem leeren Raume, so müsste in denjenigen Fällen, in welchen das absorbirte Gasvolumen geringer ist, als das Volumen des Absorbenten, das Gas in diesem nicht eine Verminderung der Spannkraft, sondern eine Erhöhung derselben erfahren, es müssten sonach die Gastheilchen von den Theilchen des Absorbenten nicht angezogen, sondern abgestossen werden, dann ist aber nicht einzusehen, wie die Gastheilchen in den Absorbenten hinein kommen sollten. Spricht man sich aber über die Verbreitung des Gases in dem Absorbenten der Art aus, dass man von demselben nur die Poren des Absorbenten ausfüllen lässt, so ist man genöthiget unter Poren nicht nur canalförmige von der Materie des Absorbenten nicht erfüllte Räume sondern auch die Molecularinterstitien zu verstehen, denn nur in diesem Sinne scheint es, könne man von Poren einer Flüssigkeit reden. Bei festen Körpern, wie z. B. bei der Kohle ist es allerdings leichter, die Ausbreitung des Gases nur auf die Poren im gewöhnlichen Sinne zu beschränken, während wir im Allgemeinen uns die Gastheilchen zwischen die des Körpers eingelagert denken müssen ohne sagen zu können, nach

welchem Gesetze, denn dazu fehlt uns die Kenntniss der inneren Structur der Körper und der hier wirkenden Kräfte.

Wir können daher annehmen, dass das absorbirte Gas, das auf je eine Volumseinheit des Absorbenten kommt, nicht diese ganze Volumseinheit, sondern nur φ Theile von ihr einnehme und für diese Voraussetzung wollen wir die Dichte des absorbirten Gases bestimmen, weil wir dann immerhin durch Specialisirung des φ anderen Anschauungsweisen uns accommodiren können z. B. der, welche eine gleichartige Verbreitung des Gases im Absorbenten wie in einem leeren Raume annimmt, dadurch, dass wir $\varphi = 1$ setzen. Beträgt der Absorbent h Volumenseinheiten, so nimmt das absorbirte Gas den Raum $h\varphi$ ein, ist seine auf $o^0 C$ Temperatur und 760 Millim. Druck reducirte Menge A und D_0 seine Dichte bei eben dieser Temperatur und eben diesem Drucke, so ist seine Dichte im Absorbenten:

$$D' = \frac{A D_0}{h\varphi}. \tag{1}$$

Wollte man z. B. die Dichte des absorbirten Gases nach vollendeter Absorption, die unter dem Drucke P statthatte, bestimmen, so hat man für A nur $\frac{P}{m}$ zu setzen und hat:

$$D' = \frac{PD_0}{mh\varphi}$$

oder da $m = \frac{760}{\alpha h}$ ist:

$$D' = \frac{\alpha D_0 P}{760\,\varphi}. \tag{2}$$

Bezeichnet man die Dichte des äusseren Gases die es unter dem Drucke P hat, mit D, so ist nach dem Mariotte'schen Gesetze:

$$D_0 : D = 760 : P$$

oder:

$$\frac{D_0 P}{760} = D$$

hiemit, wenn man diesen Ausdruck in (2) substituirt:

$$D' = \frac{\alpha D}{\varphi}. \tag{3}$$

Da α und φ für eine und dieselbe absorbirende Substanz und ein und dasselbe Gas constant sind, so besagt die letzte Gleichung,

dass die Dichte des absorbirten Gases zu der Dichte des äusseren Gases, welche dieses Gas am Ende der Absorption besitzt, in einem constanten Verhältnisse stehe. Die Gleichung (3) ist daher eine neue Form des Henry'schen Gesetzes. Wir können diesem Gesetze noch eine andere Gestalt geben, wenn wir mit V dasjenige Volumen bezeichnen, unter welchem das absorbirte Gas stehen müsste, um die Dichte des äusseren Gases zu besitzen. Dann ist:

$$D' = VD$$

also geht die Gleichung (3) über in:

$$V = \frac{\alpha}{\varphi}$$

d. h. eine und dieselbe Substanz nimmt von irgend einem Gase immer dasselbe Volumen auf, der äussere Druck sei welcher er wolle (natürlich bei derselben Temperatur) und unter dieser Form hat Henry zuerst sein Gesetz aufgestellt.

Aus der Dichte des absorbirten Gases können wir auch die Spannkraft berechnen, die es besitzen würde, wäre es nicht den anziehenden Kräften des Absorbenten unterworfen. Bezeichnen wir diese Spannkraft mit P', so ist:

$$P' : 760 = D' : D_0 \,,$$

woraus mit Benützung der Formel (2):

$$P' = \frac{760\, D'}{D_0} = \frac{\alpha P}{\varphi}$$

folgt. Da es in der Wirklichkeit nur die Tension P besitzt, so hat es um:

$$(4) \qquad P' - P = P\left(\frac{\alpha}{\varphi} - 1\right)$$

an Spannkraft verloren in Folge der Action der Anziehungskräfte des Absorbenten. Diese wirken daher auf das absorbirte Gas mit dem nämlichen Effecte, welchen ein äusserer Druck von der Grösse, wie ihn diese Differenz angibt, ausüben würde; die anziehenden Kräfte des Absorbenten verhalten sich gegenüber dem Gase ebenso, wie die bei der Diffusion von Flüssigkeiten durch Membranen wirkenden Kräfte der Membranen gegen die Flüssigkeiten.

Aus der Gleichung (4) sieht man zugleich, dass die Action des Absorbenten gegen ein Gas um so bedeutender sei, je grösser sein

Absorptionscoëfficient bezüglich dieses Gases ist und je dichter zugleich dieses letztere, denn man kann P durch den äquivalenten Ausdruck $\frac{760D}{D_0}$ ersetzen. Ist $\frac{\alpha}{\varphi} = 1$, so verliert das Gas nichts an Spannkraft, in diesem Falle wird es aber auch nicht verdichtet, denn die Gleichung (3) liefert:

$$D' = D,$$

für diesen Fall ist der Vorgang der Absorption ganz dermassen, wie sich Dalton denselben vorgestellt, es kommen keine anziehenden Kräfte des Absorbenten ins Spiel, das Gas dringt in ihn nur ein, weil es leere Räume in ihm findet.

Aus der Gleichung (2) geht hervor, dass die Dichte des absorbirten Gases bedeutend werden könne, wenn der Absorptionscoëfficient der absorbirenden Substanz und der Druck, den das äussere Gas auf den Absorbenten ausübt, sehr gross sind, der Raum hingegen, der dem Gase in der absorbirenden Substanz zur Ausfüllung gegeben ist, nur einen kleinen Werth hat. Es wird in speciellen Fällen die Dichte so gross werden können, dass das absorbirte Gas bereits aufhört, sich den gewöhnlichen für Gase geltenden Gesetzen zu fügen, wie etwa dem Mariotte'schen und Dalton'schen. In solchen Fällen hören auch die für die Gasabsorption entwickelten Gesetze auf giltig zu sein. Es wird z. B. bei der Absorption von Gasgemengen in dem Absorbenten zwischen den einzelnen Gasen der chemische Indifferentismus schwinden und wenn sie auch keine chemische Verbindung eingehen, was in manchen Fällen auch geschehen kann, so werden doch zwischen den einzelnen Theilchen derselben anziehende Kräfte rege, die mit dazu beitragen werden, die Spannkraft der absorbirten Gasmengen zu verringern und so eine grössere Menge Gas in den Absorbenten hineinzuziehen. Schon Saussure erwähnt, dass mit Kohlensäure gesättigte Kohle mehr Sauerstoffgas absorbire, als zu erwarten stünde und führt noch mehrere dergleichen Fälle an, doch wichtiger, weil mit grosser Genauigkeit ausgeführt, sind die Versuche Roscoe's in Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie Band XCV, p. 357, die er mit Gemengen aus Chlor, Wasserstoffgas und Kohlensäure ausführte, wobei er fand, dass das Wasser immer eine grössere Quantität des Chlorgases aufnehme, als die Rechnung für die bestehenden Verhältnisse es ergebe und dass der Überschuss sich nach dem beigemengten Gase richte.

Wenn in diesem Falle die absorbirten Gase ihren Aggregatzustand noch beibehalten können, so kann unter andern Umständen die Dichte eines Gases, besonders wenn es nicht stark permanent ist, so gross werden, dass sie bereits das Maximum der Dichte, welche das Gas bei der obwaltenden Temperatur zulässt, überschreitet; in einem solchen Falle muss nothwendig das absorbirte Gas seinen Aggregatzustand ändern, tropfbar flüssig werden. Wir wollen diesen Fall etwas näher betrachten.

Nehmen wir an, die Absorption des liquidirbaren Gases geschehe unter einem constanten Drucke p, so ist, wenn A die bis zur Zeit t von dem Absorbenten aufgenommene Gasmenge, m und k zwei für die gegebene Substanz und das zu absorbirende Gas constante Grössen bedeuten, nach den in II. 1. gegebenen Entwickelungen:

$$A = \frac{p}{m}(1 - e^{-kmt})$$

und zugleich:

$$m = \frac{760}{h\alpha}$$

unter h das Volumen der absorbirenden Substanz, unter α ihren Absorptionscoëfficienten bezüglich des betrachteten Gases verstanden. Nach der Formel (1) haben wir also für die zur Zeit t herrschende Dichte des absorbirten Gases, die wir mit D' bezeichnen:

$$(5) \qquad D' = \frac{AD_0}{h\varphi} = \frac{\alpha p D_0}{760\,\varphi}(1 - e^{-kmt}),$$

worin D_0 die Dichte des in Betracht gezogenen Gases bei der Temperatur von 0^0 C. und dem Normaldrucke von 760^{mm} bedeutet. Ist Δ das Maximum der Dichte, welche das betrachtete Gas bei der stattfindenden Temperatur besitzen kann, so wird die Absorption desselben offenbar nur so lange ihren gewöhnlichen Fortgang nehmen können, so lange noch:

$$D' < \Delta$$

bleibt. In dem Momente aber, in welchem $D' = \Delta$ wird, muss der Absorptionsvorgang in ein neues Stadium treten. Der Zeitpunkt, in welchem dies geschieht und den wir mit t_1 bezeichnen wollen, ergibt sich aus der Gleichung (5), wenn man in derselben D' durch Δ und t durch t_1 ersetzt, also aus:

$$\Delta = \frac{\alpha p D_0}{760 \varphi} \left(1 - e^{-kmt_1}\right)$$

oder aus:

$$e^{-kmt_1} = 1 - \frac{760 \Delta \varphi}{\alpha p D^0}.$$

Es ist also:

$$t_1 = -\frac{1}{km} \log \left[1 - \frac{760 \varphi \Delta}{\alpha p D_0}\right]. \tag{6}$$

Zieht der Absorbent noch fortwährend neues Gas an sich, so muss dieses theilweise in dem Absorbenten tropfbar werden, weil es das Maximum der Dichte nicht überschreiten kann. Sobald aber das neueintretende Gas in den tropfbar flüssigen Zustand übergeht, so kann es die Spannkraft des in dem Absorbenten befindlichen Gases nicht vermehren, und da der äussere Druck grösser ist, als die eben dem absorbirten Gase zukommende Tension, denn sonst würde kein neues Gas in den Absorbenten eindringen, so wird derselbe, da er constant ist, fortwährend über den im Absorbenten befindlichen überwiegen. Würde daher der Absorptionscoëfficient der Substanz dadurch, dass sie nun eine zweite, eine Flüssigkeit in sich enthält, nicht geändert oder nur nicht bedeutend vermindert, so würde von dem Zeitpunkte t_1 an bis ins Unendliche fortwährend neues Gas in den Absorbenten einströmen und alles neu einströmende Gas würde zur tropfbaren Flüssigkeit verdichtet, vorausgesetzt, dass vom Gase die genügende Menge vorhanden ist, dass es also eine freie Atmosphäre bildet, in der der Abgang desselben fortwährend wieder ersetzt wird. Dieser von der Zeit t_1 an beginnende Vorgang bedingt aber nothwendig eine Volumsvergrösserung des Absorbenten, sobald er sich in der angegebenen Weise entwickeln soll. Die fortwährend zunehmende Menge von Flüssigkeit im Absorbenten ist nur möglich, wenn die Flüssigkeit, die sich zwischen seinen Moleculen ansammelt, diese aus ihrer früheren Gleichgewichtslage zu bringen vermag. Widerstehen die Molecule der absorbirenden Substanz diesem Drange der Flüssigkeit, so ist von einer fortwährend wirkenden Anziehung zwischen den Theilchen des Absorbenten und denen der Flüssigkeit sowohl, als denen des noch unverdichteten Gases nicht mehr zu reden, die Absorption hört auf.

Sehen wir aber von einer derartigen Solidität des Absorbenten ab und nehmen die Bedingungen, welche zu einer fortgesetzten

Gasaufnahme nöthig sind, als erfüllt an, so wird sich mit der Zeit immer mehr und mehr Flüssigkeit im Absorbenten ansammeln und zwischen den Moleculen des Absorbenten eingelagert erscheinen. Durch ihre fortwährende Zunahme wird sie gleichsam wie ein Keil gegen die widerstehenden Seiten des Körpers, in den er getrieben wird, gegen diese Molecule drücken und in einem Momente wird die Flüssigkeitsmenge so gross sein, dass sie das früher bestandene Gleichgewicht der Molecule des Absorbenten der Art aufheben wird, dass der Absorbent aufhört, ein zusammenhängendes Ganzes zu bilden, der Absorbent wird in der durch Absorption in sich aufgenommenen Flüssigkeit aufgelöst. Diejenige Menge Flüssigkeit, welche in diesem Momente in ihm vorhanden war, die also vermögend war, das Gleichgewicht zwischen den Moleculen des Absorbenten aufzuheben, wollen wir Lösungsmenge nennen. Bei dieser Darstellung der Erscheinung ist vorausgesetzt, dass sich ursprünglich schon das von dem Absorbenten aufgenommene Gas in demselben gleichmässig vertheilt habe durch Einlagerung zwischen seine Partikelchen und dass auch bei der Fortdauer des Processes diese gleichförmige Vertheilung stattfinde. Geschieht aber diese nicht nach der bezeichneten Art und Weise, sondern füllt das absorbirte Gas nur bestimmte grössere Räume des Absorbenten, dessen Poren aus, so wird derselbe Vorgang, der früher zwischen den einzelnen Partikelchen sich entwickelte, nun in diesen Räumen allein sich wiederholen und nur partielle Gleichgewichtsstörungen zur Folge haben, d. h. der Absorbent wird zerfallen. Beispiele für derlei Processe liefern in grosser Menge alle jene festen Körper, welche etwa den Wasserdampf mit grosser Begierde absorbiren. Bei absorbirenden Flüssigkeiten kann natürlich ein Zerfallen nicht eintreten, sondern es tritt der erstere Fall einer gegenseitigen Durchdringung, einer gleichförmigen Mischung ein.

Wir haben in dem Vorhergehenden den Begriff Lösungsmenge eingeführt, es ist dies diejenige Menge absorbirten und zu tropfbarer Flüssigkeit condensirten Gases oder Dampfes, welche eben hinreicht, das Gleichgewicht, welches zwischen den Theilchen des absorbirenden Körpers besteht, aufzuheben und dieselben in eine neue Gleichgewichtslage überzuführen. Diese neue Gleichgewichtslage besteht darin, dass der absorbirende Körper in der durch Absorption in ihn gekommenen Flüssigkeit aufgelöst erscheint. Es ist also eine bestimmte Menge Flüssigkeit nöthig, um diese Verwandlung zu

bewirken oder wenn wir die Sache umkehren, so können wir sagen, eine gewisse Menge Flüssigkeit kann nur eine bestimmte Menge irgend eines festen Körpers auflösen. Wir haben also hier einen Zusammenhang zwischen den Erscheinungen der Absorption und denen der Auflösung gefunden und uns aus diesem Zusammenhange eine Vorstellung von der Nothwendigkeit der Existenz des Sättigungspunktes erworben.

Ist die Lösungsmenge von Flüssigkeit im Absorbenten vorhanden, so ändert er seine Daseinsform, aber es können die Bedingungen, welche eine Fortsetzung der Absorption möglich machen, noch immer vorhanden sein, es braucht nur die entstandene Lösung einen ebenfalls bedeutenden Absorptionscoëfficienten für dasselbe Gas oder denselben Dampf zu besitzen. Es kann also immerhin noch mehr Flüssigkeit angesammelt werden, als eben die Lösungsmenge beträgt oder umgekehrt, eine Flüssigkeit kann jede Quantität eines derartigen festen Körpers in sich auflösen, wenn nur diese Quantität den Sättigungspunkt nicht überschreitet. Wir wollen nur noch hinzufügen, dass aus dieser Betrachtung auch hervorgeht, dass ein Körper in ein und derselben Flüssigkeit bei gleichem Absorptionscoëfficienten für die Dämpfe dieser Flüssigkeit um so schwerer löslich sein wird, je inniger der Zusammenhang seiner Theilchen ist, und dass ein Körper in einer Flüssigkeit gar nicht löslich ist, sobald er Dämpfe dieser Flüssigkeit nicht in bedeutenderem Masse zu absorbiren vermag. Wir wollen von dieser Digression wieder zurückkehren zur weiteren Betrachtung der Erscheinungen, die bei der Absorption liquidirbarer Gase auftreten.

Der betrachtete Fall einer Verdichtung des absorbirten Gases zur tropfbaren Flüssigkeit wird immer stattfinden, wenn das Maximum der Dichte, welches das absorbirte Gas besitzen kann, kleiner ist als diejenige Dichte, welche das in den Absorbenten eingedrungene Gas am Ende der Absorption besitzen sollte. Letztere haben wir durch die Formel (2) gegeben, sie ist ausgedrückt durch:

$$\frac{\alpha D_0 P}{760 \varphi}$$

wenn die darin vorkommenden Buchstaben die gewohnte Bedeutung haben. Der betrachtete Fall tritt also immer ein, so oft:

$$\Delta < \frac{\alpha D_0 P}{760 \varphi}$$

oder so oft:

$$\alpha > \frac{760\,\varphi\,\Delta}{PD_0}$$

ist. Je mehr α über den rechts stehenden Ausdruck überwiegt, um so früher wird der erwähnte gleichförmige Absorptionsgang eintreten, denn schreiben wir die Formel (6) in der Form:

$$t_1 = -\frac{1}{km}\log\left[1 - \frac{\frac{760\varphi\Delta}{PD_0}}{\alpha}\right]$$

so ist klar, dass je mehr α den Ausdruck $\frac{760\,\varphi\,\Delta}{PD_0}$ an Grösse übertrifft, der unter dem Logarithmenzeichen stehende Ausdruck von der Einheit um so weniger verschieden, also sein Logarithmus dem absoluten Zahlenwerthe nach um so kleiner, hiemit auch t_1 um so kleiner sein wird. Je kleiner aber t_1, desto näher liegt der Beginn dieses neuen Absorptionsganges gegen den Anfang der Absorption selbst. Die weitere Aufnahme von Gas in den Absorbenten wird aber auch um so rascher vor sich gehen, je mehr α über den Ausdruck $\frac{760\,\varphi\,\Delta}{PD_0}$ überwiegt. Denn da die Spannkraft des absorbirten Gases proportional seiner Menge, und zwar, wenn man sie mit p' bezeichnet, durch die Formel:

$$p' = mA = P\left(1 - e^{-kmt}\right)$$

gegeben ist, so ist p' um so kleiner, je kleiner t. Hiemit wird die Spannung des absorbirten Gases in dem Momente, in dem das Flüssigwerden des neu eintretenden beginnt, um so kleiner sein, je geringer t_1 ist. Da aber die in jedem Zeittheilchen neu aufgenommene Gasmenge der Differenz der Spannungen des äusseren und absorbirten Gases, also der Grösse:

$$P - p'$$

proportional ist, diese aber um so grösser, je kleiner t_1, so wird die Raschheit der weiteren Gasaufnahme um so grösser sich gestalten, je grösser α im Vergleiche zu dem Bruche $\frac{760\,\varphi\,\Delta}{PD_0}$ ist. Dies wird für ein und dasselbe Gas bei einem und demselben Absorbenten um so eher stattfinden, je grösser P, der Druck, unter dem die Absorption stattfindet, ist. Im Allgemeinen aber ist das Tropfbarwerden des absorbirten Gases bedingt durch einen grossen Absorptionscoëfficienten und geringen Porenraum von Seite des Absorbenten und von

Seite des Gases dadurch, dass das Maximum der Dichte, die es besitzen kann, unter den gegebenen Umständen nicht bedeutend differire von derjenigen Dichte, die es besitzt, dass es also unter einem bedeutenden Drucke und zugleich unter einer niederen Temperatur stehe.

Wir haben in dem Vorhergehenden angenommen, dass der Absorptionscoëfficient des Körpers, in dem sich tropfbare Flüssigkeit ansammelt, nicht geändert werde durch diese Anhäufung von Flüssigkeit in seinem Innern. Dies wird in der Wirklichkeit nicht der Fall sein können, denn

Erstens hat die Flüssigkeit, die sich in den Poren des absorbirenden Körpers befindet, auf die Grösse dieser nothwendig einen sie vermindernden Einfluss und wenn sie sich zwischen die einzelnen Molecule selber einlagert, ändert sie auch hier die Art und Weise, nach welcher die Theilchen des Absorbenten mit den Theilchen des Gases in Berührung unter einander kommen, es erfährt demnach die Gesammtwirkung der anziehenden Kräfte des Absorbenten eine Änderung, also auch der Absorptionscoëfficient.

Zweitens tritt die im absorbirenden Körper vorhandene Flüssigkeit selbst als Absorbent auf, wirkt also auch dadurch modificirend auf den Absorptionscoëfficienten des Ganzen.

Drittens werden die Theilchen des Absorbenten selbst in vielen Fällen schon beim Beginne des Flüssigwerdens des Gases verschoben, indem eine Volumsgrösserung eintritt, der Absorbent also auch aus dieser Ursache nicht mehr derselbe bleiben kann.

Es wird sich also der Absorptionscoëfficient im Allgemeinen fortwährend ändern, doch wird der betrachtete Fall des fortwährenden Nachströmens von Gas in den Absorbenten, wenn dieser unter dem constanten Drucke P des äusseren Gases steht, so lange dauern, als:

$$\alpha' < \frac{760\,\Delta\varphi^1}{P D_0}$$

verbleibt, worin α^1 den veränderlichen Absorptionscoëfficienten, φ^1 das veränderliche Volumen der Porenräume bedeutet. Wird α^1 in seinen Veränderungen gleich diesem Ausdrucke, und sinkt dann unter denselben, so wird von dem Zeitpunkte an, in welchem dies geschieht, die Absorption des äusseren Gases ihren gewöhnlichen Fortgang nehmen. Dass dies stattfinden kann, dass also ein Körper

durch Aufnahme von Flüssigkeit eine Verringerung des Absorptions-Coëfficienten erleidet, dafür liefert auch die Beobachtung Saussure's einen Beweis, nach welcher befeuchtete Kohle viel weniger Kohlensäure und auch von anderen Gasen weniger zu absorbiren im Stande ist, als trockene. Saussure fand das Verhältniss der Absorptionscoëfficienten durchnässter und trockener Kohle bezüglich der Kohlensäure als 33 zu 17, und schon Fontana bemerkte, dass Kohle, welche Gase absorbirt enthält, nach Befeuchtung einen Theil derselben loslasse.

Tritt nun dieser letztere Fall bei einem Absorbenten ein, so wird er einen Theil des aufgenommenen Gases in Form von tropfbarer Flüssigkeit, den anderen Theil aber noch in Gasform in sich enthalten. Werden nun die Umstände der Art verändert, dass nach den allgemeinen Gesetzen der Absorption Gas aus dem Absorbenten entweichen sollte, so wird nur der in Gasform in dem Absorbenten enthaltene Antheil sich diesen Gesetzen fügen, der in tropfbare Flüssigkeit verwandelte nicht. Vollständig sind diese Gesetze also nur auf solche Gasarten anwendbar, die nur zu geringen Massen absorbirt werden, die eine Verdichtung zu tropfbarer Flüssigkeit nicht erleiden. So drückt nach Gmelin in Gehler's physicalischem Wörterbuch, Band I, pag. 40 Wasser, welches mit Chlorwasserstoffgas oder Ammoniakgas gesättigt ist, in die Torricellische Leere gebracht, das Quecksilber durch Gasentwicklung etwas herunter und es entwickelt zwar auch einen Theil seines Gases bei Verminderung des Luftdruckes unter der Luftpumpe, jedoch lange nicht im Verhältniss dieser Verminderung nach obigem Gesetze und das noch den grössten Theil des Gases enthaltende Wasser lässt kein Gas mehr fahren, sondern verdampft nun als Ganzes. Übrigens ist schon der Umstand genügend, die doppelte Form des Vorhandenseins des Chlorwasserstoffgases oder Ammoniakgases im Wasser darzuthun, dass es in der freien Atmosphäre dieselben nur zum kleinsten Theile fahren lässt.

Aus dem Ganzen geht zugleich hervor, dass die Bestimmung der Absorptionscoëfficienten von Substanzen für solche Gase nach der gewöhnlichen Verfahrungsweise unmöglich ist, denn es finden für jede Substanz gegen jedes derartige Gas zwei verschiedene Absorptionsverhältnisse Statt, das eine vom Beginne der Absorption bis zu dem Momente, in welchem die Verdichtung des absorbirten Gases zur tropfbaren Flüssigkeit beginnt, das andere von diesem Zeitpunkte

an und letzteres ist im Allgemeinen variabel. Es haben daher die Versuche, die man zur Bestimmung der Absorptionscoëfficienten für solche Fälle gemacht hat, sehr verschiedene Resultate ergeben. So fand Davy den Absorptionscoëfficienten des Wassers für Ammoniakgas 670, für Chlorwasserstoffgas 480, während Thomson für dieselben Grössen die Zahlen 780 und 516 fand. Um den anfänglichen Absorptionscoëfficienten für solche Fälle zu finden, müsste man die Versuche so einrichten, dass der durch die Gleichung (6) bestimmte Zeitpunkt t_1, in dem das absorbirte Gas zu tropfbarer Flüssigkeit condensirt zu werden beginnt, imaginär wird. Dies wird der Fall sein, wenn der Ausdruck unter dem Logarithmenzeichen negativ, also:

$$\frac{760\,\Delta\,\varphi}{\alpha p D_0} > 1$$

wird, welches Verhältniss man in einem gegebenen Falle nur durch Verminderung des Druckes p herbeiführen kann. Dieser Druck wird noch durch den Absorptionsvorgang selbst verkleinert, wenn die Absorption in einem geschlossenen Raume, unter constantem Volumen vor sich geht. Ist dieses constante Volumen V, P der Druck unter dem das äussere Gas vor der Absorption steht, so ist die bis zur Zeit t von h Volumtheilen des Absorbenten aufgenommene Gasmenge nach den in II. 2. gegebenen Bestimmungen:

$$A = \frac{P}{m+n}\left(1 - e^{-k(m+n)t}\right)$$

und darin ist:

$$m = \frac{760}{\alpha h}\,,\quad n = \frac{760}{V}\,.$$

Mithin ist die Dichte des absorbirten Gases zur Zeit t nach der Formel (1), wenn wir sie mit D' bezeichnen:

$$D' = \frac{AD_0}{h\varphi} = \frac{PD_0}{\varphi\,h(m+n)}\cdot\left(1 - e^{-k(m+n)t_1}\right). \tag{7}$$

Bedeutet Δ das Maximum der Dichte, welches das Gas bei der bestehenden Temperatur zulässt, so wird die Absorption so lange ihren gewöhnlichen Fortgang nehmen, bis ein Zeitpunkt t_1 eintritt, in welchem:

$$\Delta = \frac{PD_0}{h\varphi(m+n)}\cdot\left[1 - e^{-k(m+n)t}\right]$$

wird. Aus dieser Gleichung folgt:

$$t_1 = -\frac{1}{k(m+n)} \log\left(1 - \frac{h\varphi(m+n)\Delta}{PD_0}\right)$$

oder wenn man für m und n ihre Werthe setzt:

$$t_1 = -\frac{1}{k(m+n)} \log\left[1 - \frac{h\varphi\Delta}{PD_0}\left(\frac{760}{\alpha h} + \frac{760}{V}\right)\right]$$

oder:

$$(8) \qquad t_1 = -\frac{1}{k(m+n)} \log\left[1 - \frac{760\,h\varphi\Delta\left(\frac{1}{\alpha h} + \frac{1}{V}\right)}{PD_0}\right].$$

Je grösser der zweite Theil unter dem Logarithmenzeichen, aber dabei immer noch kleiner ist als 1, desto kleiner ist t_1, desto früher wird also die Verdichtung zu tropfbarer Flüssigkeit eintreten. Ist:

$$\frac{760\,h\varphi\Delta\left(\frac{1}{\alpha h} + \frac{1}{V}\right)}{PD_0} = 1,$$

so gibt die Formel (8) für t_1 den Werth ∞. Offenbar fällt dieser Fall mit demjenigen zusammen, in welchem das Maximum der Dichte am Ende der Absorption erreicht wird. Denn bei der Absorption unter constantem Volumen ist die am Ende der Absorption von dem Absorbenten aufgenommene Gasmenge gegeben durch die Formel:

$$\mathfrak{A} = \frac{P}{m+n}$$

also ist die Dichte des verschluckten Gases am Ende der Absorption, wenn wir sie mit $\mathfrak{D}$ bezeichnen:

$$\mathfrak{D} = \frac{\mathfrak{A}\,D_0}{h\varphi} = \frac{PD_0}{h\varphi(m+n)}$$

oder wenn man für m und n die Werthe setzt:

$$\mathfrak{D} = \frac{PD_0}{760\,h\varphi\left(\frac{1}{\alpha h} + \frac{1}{V}\right)}$$

Ist nun $\mathfrak{D} = \Delta$, so ist:

$$\Delta = \frac{PD_0}{760\,h\varphi\left(\frac{1}{\alpha h} + \frac{1}{V}\right)}$$

oder:

$$\frac{760\,h\varphi\Delta\left(\frac{1}{\alpha h} + \frac{1}{V}\right)}{PD_0} = 1$$

wie oben. Ist endlich:

$$\frac{760\,h\varphi\Delta\left(\frac{1}{\alpha h}+\frac{1}{V}\right)}{PD_0} > 1$$

so wird der Ausdruck unter dem Logarithmenzeichen negativ, also der Logarithmus davon und auch t_1 imaginär, die Verdichtung des Gases zu tropfbarer Flüssigkeit wird nicht eintreten. Will man daher diesen Effect erzielen, so hat man den anfänglichen Druck und das Volumen, unter dem das Gas vor der Absorption steht, so wie das Volumen der absorbirenden Flüssigkeit klein zu nehmen.

Dieser Theil der Absorptionserscheinungen, der das Verhalten der impermanenten Gase und vorzüglich der Dämpfe gegen absorbirende Körper umfasst, ist noch äusserst wenig cultivirt. So viel man auch einstens Hygroskopie getrieben, so sind nur wenige Messungen über die Absorption der Wasserdämpfe durch verschiedene Körper gemacht worden. Es sind Bestimmungen über die Gewichtszunahme der Kohle in feuchter Luft von Allen und Pepys in Gehlen's Journal Band V, pag. 669, dann Bestimmungen über die Gewichtszunahme des trockenen Holzes in der Luft von Rumford in Schweigger's Journal Band VIII, pag. 160 vorhanden, jedoch nur in sehr roher Form, so wie auch die Untersuchungen Saussure's über die Absorption der Ätherdämpfe durch die Kohle. Die Schwierigkeit, derlei Untersuchungen anzustellen, lag vorzüglich darin, dass die Absorption in vielen Fällen ohne Ende fortzugehen schien, was nach dem Obigen unter gewissen Verhältnissen der Fall sein, durch die angegebenen Bedingungen aber vermieden werden kann. Eine nähere Untersuchung dieser Erscheinungen wäre jedenfalls zu wünschen, da sie in so vielen Fällen des praktischen Lebens eine wichtige Rolle spielen und auch in wissenschaftlicher Beziehung viel Interessantes darbieten.

In den gegebenen Bemerkungen über die Absorption der Gase ist auf den Einfluss der Temperatur, so wie auf die in Folge der Verdichtung der Gase eintretende Wärmeentwicklung keine Rücksicht genommen worden, um die Analyse der Erscheinungen zu vereinfachen. Diese Betrachtungen gelten daher nur für solche Fälle, in denen die Absorption bei constanter Temperatur vor sich geht und die sich in Folge der Verdichtung der Gase im Absorbenten entwickelnde Wärme durch gute Leiter fortwährend demselben wieder entzogen wird.
